
UNIVERSITY OF TORONTO
3 1761 00024553 0


H E
F

Tafel I

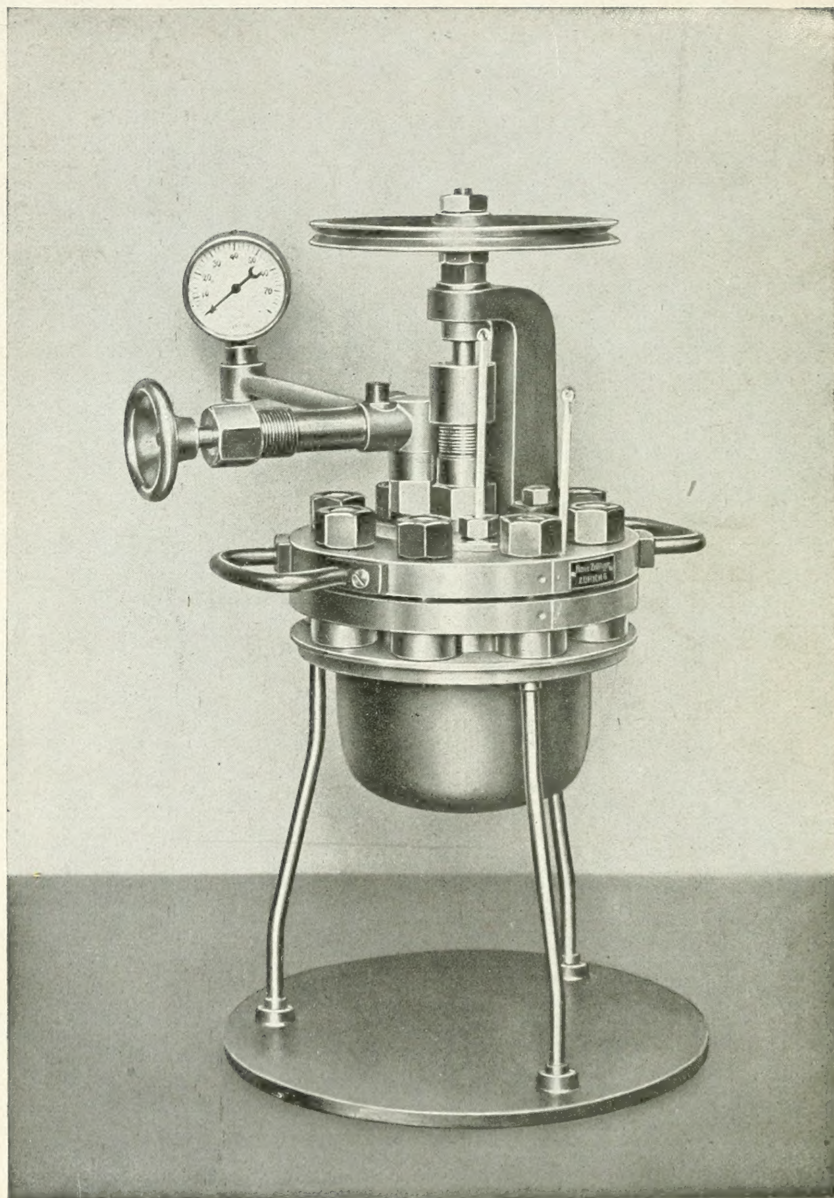


Abbildung 1
Laboratoriumsautoklav mit Rührwerk.

Stahlguß, Arbeitsdruck 60 Atm., Inhalt 1 Liter, Gewicht 33 kg, Gewicht des Ölbades 11 kg.

Grundlegende Operationen

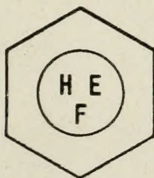
der

Farbenchemie

von

Dr. Hans Eduard Fierz-David
Professor
an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich

Mit 45 Abbildungen auf 19 Tafeln und im Text



Zürich 1920
Druck und Verlag von Schultheß & Co.



MARTIN ONSLOW FORSTER

D.Sc. Ph.D. F.R.S.

zugeeignet.

Inhaltsangabe

II. Farbstoffe.

IV. Analytischer Teil.

Verzeichnis der Abbildungen.

Einleitung

Ich schreibe dieses Buch, weil es trotz der Unmenge von Laboratoriumsliteratur kein Werk gibt, das den jungen Chemiker in die elementaren Operationen der Farbenchemie einführt. Durch die Unkenntnis dieser Dinge wird aber in der Technik ein Zeitverlust bewirkt, der durch entsprechenden Unterricht wenigstens zum Teil ausgeglichen werden sollte. Man kann auch das chemische Handwerk in großen Zügen aus einem Buche erlernen.

In den letzten Jahren hat die Fabrikation künstlicher Farbstoffe eine solche Bedeutung erlangt, daß ich den Versuch machen möchte, dem jungen Techniker die Fabrikation der wichtigsten Zwischenprodukte etwas näher zu rücken. Daher werde ich die für diese Verbindungen in Frage kommenden Operationen so besprechen, daß sich auch ein in technischen Dingen wenig Bewanderter ein Bild davon machen kann, welche Apparate und Einrichtungen allgemeiner Art zur Verwendung kommen. Es sollen in der Hauptsache die Ausgangsmaterialien der Azofarbstoffe berücksichtigt werden, da diese das größte Kontingent der künstlichen Farben darstellen. Wenn man sich aber vor Augen hält, daß eine sehr große Anzahl von andern Farbstoffen, wie Indigo, Azine, Thiazine, Anilinschwarz, Schwefelfarben und Triphenylmethanfarbstoffe im wesentlichen die gleichen Grundsubstanzen zu ihrem Aufbau benötigen, so kann man sagen, daß in diesem Buche die meisten und wichtigsten Zwischenprodukte für die sogenannten Anilinfarben berücksichtigt sind. Anschließend an die Zwischenprodukte habe ich, um das Bild zu vervollständigen, auch einige Farbstoffrezepte gegeben und Bemerkungen allgemeiner Art über die Technologie der Farbenindustrie angeschlossen. Es gibt in der Farbenindustrie verschiedene grundlegende Operationen, die sich stets mit scheinbar kleinen, aber wichtigen Änderungen

wiederholen. Ich habe daher die ersten Vorschriften mit Absicht in möglichster Breite gegeben und werde immer wieder darauf zurückgreifen. Auch habe ich versucht, alle Angaben in der Weise zu machen, daß sie neben den Laboratoriumsvorschriften immer den deutlichen Hinweis auf die Ausführung im Fabrikbetrieb enthalten. Es geht nicht an, entweder nur Laboratoriumsrezepte oder nur Betriebsvorschriften zu geben, da erst eine zweckmäßige Verbindung beider den jungen Chemiker in das Wesen der Farbentechnik einführt, denn Laboratorium und Betrieb sind ein unzertrennliches Ganzes. Ich möchte hier ausdrücklich darauf hinweisen, daß jede Operation, die im Laboratorium gelingt, mit den nötigen technischen Veränderungen auch im Großen ausführbar sein muß. Dieses sollte der erste Grundsatz eines jeden technischen Chemikers sein.

Zum Schluß möchte ich bemerken, daß man im technischen Laboratorium keine zu kleinen Mengen ansetzen soll, da die Genauigkeit darunter leidet. Ganz allgemein bildet daher das Gramm-Molekül die Grundlage für den Ansatz, welche Zahl im Großen einfach vertausendfacht wird. Nicht genug kann darauf hingewiesen werden, daß bei jeder Operation das Konstruktionsmaterial eine ganz wesentliche Rolle spielt. Kein Chemiker sollte daher versäumen, sich über die Verwendbarkeit der Materialien in jedem Falle zum voraus Klarheit zu verschaffen, dadurch wird er viele unliebsame Störungen vermeiden können.

Die in diesem Buche gegebenen Vorschriften sollen nur als Wegleitung angesehen werden. Sie machen keineswegs den Anspruch darauf, die besten zu sein; denn auch in der technischen Chemie führen viele Wege nach Rom. Dagegen sind sie von mir Alle ohne Ausnahme durchprobiert und zum allergrößten Teile im Betriebe persönlich ausgeübt worden, so daß sie als befriedigende technische Angaben bezeichnet werden können.

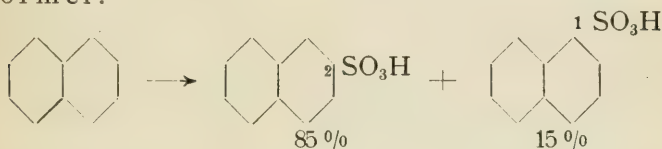
I.

Zwischenprodukte

1. Sulfurierungen

β-Naphtalinmonosulfosäure.

Formel:



Die Darstellung dieses Produktes erfolgt nach verschiedenen Methoden. Will man zur Gewinnung von β-Naphtol β-Monosulfosäure darstellen, so muß die Schwefelsäure bis zum äußersten ausgenützt werden, denn dieses Produkt ist so billig, daß nur das beste Verfahren bestehen kann. Nähere Angaben siehe β-Naphtol. Bei der Darstellung der Di- bezw. Trisulfosäure wird vorgegangen, wie unter H-Säure angegeben ist.

β-*Naphtalinmonosulfosäure und* β-*Naphtol.*

Die Sulfuration von Naphtalin führt bei höheren Temperaturen (170 ⁰ C) zur β-Naphtalinsulfosäure. Neben dieser Säure entsteht immer eine gewisse Menge α-Naphtalinsulfosäure, und zwar nach übereinstimmenden Resultaten verschiedener Forscher mindestens 15 %. Die Untersuchung von O. N. Witt* hat die komplizierten Verhältnisse in einer Richtung genau aufgeklärt. Für die Praxis aber, wo es darauf ankommt, mit möglichst wenig Schwefelsäure die höchste Ausbeute an β-Naphtol zu erhalten, ist das Wittsche Verfahren nicht geeignet.

---

* Berichte 1915, S. 743.

Folgende Mengenverhältnisse geben befriedigende Resultate:

260 g Napht.
280 g H_2SO_4

260 g Naphtalin = 2 Mol.
280 g Schwefelsäure 66⁰ Bé = 93 %.

Das Naphtalin, welches zur Verwendung gelangt, muß ganz rein sein, es darf keinen schlechten Teergeruch haben und soll sich beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure im Reagenzrohr nicht färben. Die deutschen Teerdestillerien lieferten Naphtalin, welches den höchsten Anforderungen entsprach.

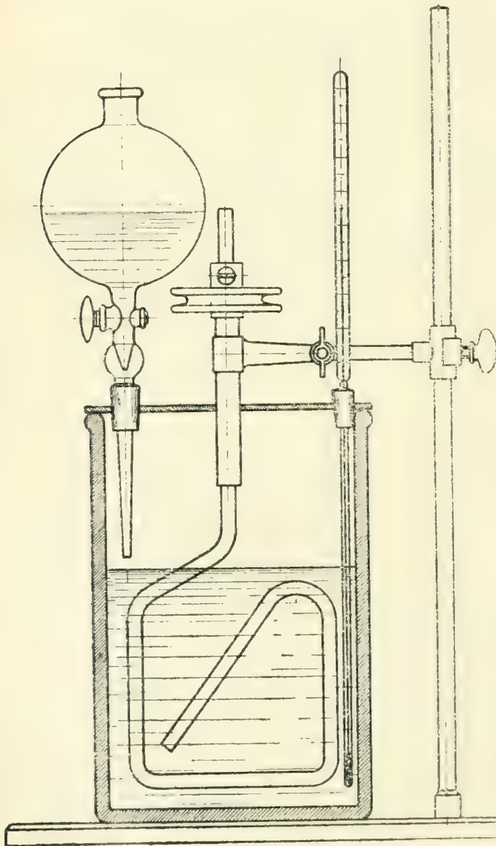


Abbildung 2
Sulfurationsbecher für Naphtalinsulfosäuren.

Apparatur des Laboratoriums (s. Abb. 2). Becher aus Eisenblech, oder besser aus Gußeisen (Porzellan, Glas) von ca. 11 cm Durchmesser u. 20 cm Höhe. Auf den Becher paßt genau eine Bleischeibe, die Durchbohrungen für den Rührer, das Thermometer und das Einlaufrohr besitzt. Als Form des Rührers habe ich die abgebildete sehr praktisch gefunden. Er kann im Laboratorium und überall da, wo die mechanische Beanspruchung nicht zu groß ist, aus einem Glasstabe hergestellt werden. Im allgemeinen ist jedoch Eisen vorzuziehen. Das Führungsröhrchen wird am besten aus Kupfer gemacht, da sowohl Eisen als Glas in kleineren Verhältnissen sehr gut auf Kupfer

laufen und nicht fortwährend Grund zu den unangenehmen «Anfressungen» geben. Das Schnurrädchen wird zweckmäßig aus Bronce hergestellt, da auch diese sehr gut auf Kupfer läuft (Schmiermittel: Vaseline). Das Thermometer mit oberer Skala soll möglichst weit herunter reichen. Ferner möchte ich bemerken, daß man überall da, wo das Einlaufen einer Flüssigkeit sorgfältig überwacht werden muß, einen Tropftrichter mit Tropfspitze anwenden sollte. Der Becher wird auf einen guten Dreifuß gestellt, und das Führungskupferrohr mittelst einer starken Klammer festgehalten. Ebenso befestigt man das Thermometer und den Tropftrichter, jedoch so, daß der Rührer nie an die hereinragenden Glasröhren stoßen kann.

Die abgewogene Menge Naphtalin wird durch direktes Erhitzen des Bechers unter stetem Rühren auf 165^{0} erwärmt. Sowie diese Temperatur erreicht ist, läßt man die Schwefelsäure innert einer halben Stunde zutropfen. Durch Regulieren der Gasflamme sorgt man dafür, daß die Temperatur immer zwischen 163 und 168^{0} bleibt. Der Tropftrichter wird nun entfernt und an seiner Stelle eine gebogene Glasröhre angebracht, die gut an den Deckel gedichtet wird (Kork oder Asbestpapier). Durch diese Röhre destilliert im Verlaufe der Sulfurierung Wasser und Naphtalin ab. Nun wird die Mischung von Naphtalin und Schwefelsäure unter fortwährendem Rühren eine Stunde lang auf 165^{0} erhitzt, dann eine Stunde lang auf 167^{0}, eine Stunde auf 170^{0} und zum Schlusse eine Stunde auf 173^{0}. Während dieser Operation kann man in einer Vorlage im Ganzen leicht 30 g Wasser und ca. 25 g Naphtalin gewinnen. Auch an dem Deckel setzt sich mit der Zeit eine ziemliche Menge Naphtalin ab, die aber vernachlässigt wird. Die Flamme wird nun entfernt und der Apparat auseinandergenommen. Die entstandene Mischung enthält neben Naphtalinschwefelsäure noch gewisse Mengen von Sulfonen, etwas freie Schwefelsäure und Disulfosäuren nebst Harzen. Die Mischung soll fast farblos sein. Diese Lösung gießt man in 1,8 l Wasser. 1,8 l Wasser

Die Aufarbeitung kann in verschiedener Weise erfolgen, und die Fabriken verfahren sehr mannigfaltig. Zum Teil stumpfen sie

mit Soda ab und salzen dann die Naphtalinschwefelsäure aus. Andere ziehen es vor, zuerst zu «kalken» und dann mit Glaubersalz in das Natronsalz zu verwandeln, worauf vom Gips abfiltriert, eingedampft und weiter verarbeitet wird. Am einfachsten ist es, wenn man, ohne abzustumpfen, direkt aussalzt, nur hat dies den großen Nachteil, daß durch die stark sauren Filtrate die Filter- und Preßtücher rasch zerstört werden, und vor allem, daß bei dem Trocknen des Natronsalzes der Naphtalinschwefelsäure die Nachbarschaft durch die massenhaft ausströmende Salzsäure belästigt wird.

Die Lösung der freien Sulfosäure wird nun teilweise neutralisiert, indem man vorsichtig und unter gutem Rühren

60 g Soda
360 g NaCl

60 g Soda einstreut. Dann gibt man langsam 360 g Kochsalz zu. Die Lösung erstarrt in kurzer Zeit zu einer Menge von großen Klumpen, die das weitere Rühren sehr erschweren. Trotzdem muß weiter gerührt werden, bis die Flüssigkeit wieder vollständig homogen erscheint, denn nur auf diese Weise erhält man einen gut filtrierbaren Niederschlag und völlige Lösung des Salzes. Die Dauer des Rührens hängt von der Raschheit der Umdrehungen ab, jedoch darf man nicht unter 6 Stunden gehen, da sonst die Ausscheidung nicht vollkommen ist. Der Niederschlag wird nun auf eine große Nutsche mit Baumwollfilter gegossen und gut abgesaugt. Darauf bringt man ihn nach Herausblasen aus der Nutsche auf ein angefeuchtetes, starkes Baumwolltuch und preßt erst vorsichtig, dann möglichst kräftig unter der Spindelpresse aus. Die Dauer des Auspressens beträgt mindestens zwei Stunden, sonst verbleibt zu viel Mutterlauge im Niederschlag. Die steinharte Masse wird nun zerkleinert und bei 100—120° vollständig getrocknet. *Die Ausbeute an «β-Salz» beträgt ca. 165 % auf Naphtalin berechnet, das heißt in unserm Fall 400—420 g.* Die Mutterlauge kann auf Glaubersalz verarbeitet werden, sie enthält etwas α-Säuren neben Harzen und Spuren von β-Säure.

Die Schmelze des naphtalinsulfosauren Natrons ist eine der wichtigsten organisch-technischen Operationen. Bei dem

niedrigen Preise des Naphtols ist es nicht erstaunlich, daß sich nur ganz wenige Fabriken mit der Fabrikation des Produktes befassen. Grundbedingungen sind billige Materialien, wie Kohle, Soda und Schwefelsäure. Die Abhitze der Schmelzkessel muß zum Trocknen des Natronsalzes verwendet werden, und das Glaubersalz und abfallendes Sulfit, resp. die entstehende schweflige Säure müssen gewonnen werden. Eine Naphtolfabrik, die nicht alle Nebenprodukte vollständig gewinnt, ist nicht konkurrenzfähig.

Schmelzapparat (siehe Abb. 3). Das beste Material für einen Schmelzapparat im Laboratorium ist Kupfer, es spart seiner guten Leitfähigkeit wegen viel Gas und ist daher sehr billig im Betrieb. Für die bewegten Teile gilt dasselbe, was für die Sulfurierungsapparatur des Naphtalins (S. 8) gesagt wurde. Die hohe Schmelztemperatur des Naphtoles macht es nötig, daß der Rührer die ganze Fläche des Schmelzkessels bestreiche (siehe die Skizze!). Das Thermometer steckt in einem Kupferröhrchen, das unten hart verlötet und mit trockenem Zylinderöl so weit gefüllt ist, daß das Thermometer mindestens 10 cm davon bedeckt ist. Auch ist es praktisch, das Thermometer einfach in eine hohle Achse des Rührers zu stecken.

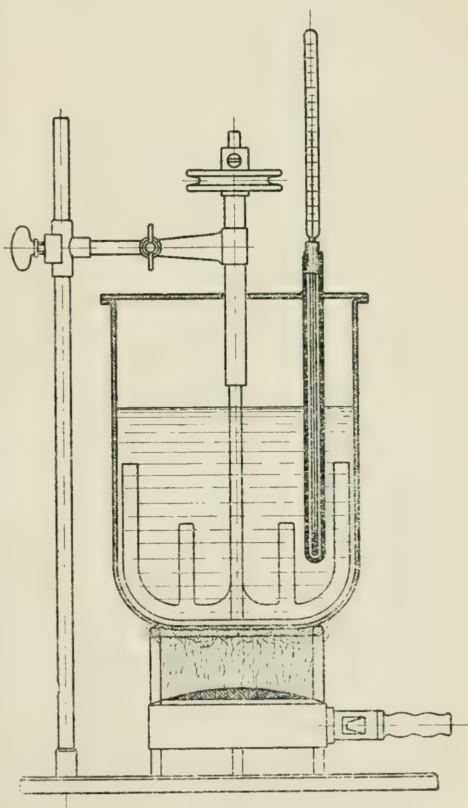
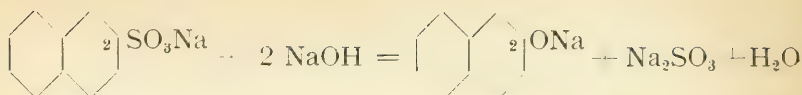


Abbildung 3
Schmelzkessel für β-Naphtol.

Formel:





Damit das Natronsalz sich mit dem Ätznatron glatt verschmelze, ist es nötig, daß es aufs beste zerkleinert sei. Man erreicht das im Laboratorium am einfachsten, indem man das grobe Salz in einer kräftigen Kaffeemühle mahlt.

Nun wird der Schmelzapparat direkt auf einen kleinen
200 g NaOH Fletscherofen gestellt und mit 200 g festem chloratfreiem
60 cm³ H_2O Ätznatron in groben Stücken und 60 cm³ Wasser beschickt (Schmelzen mit chlorathaltigem Natron erniedrigt die Ausbeute und ist zudem sehr gefährlich; Explosionen!). Man schmilzt das Natron mit großer Flamme, die Schmelze wird wasserhell, und unter Aufschäumen der Flüssigkeit steigt die Temperatur nach und nach bis auf 270°, worauf das Schäumen aufhört. Nun trägt man unter fortwährendem Rühren teelöffelweise das pulverisierte Natronsalz ein. Die Temperatur soll nun langsam auf 290° steigen. Man beobachtet, wie das trockene Natronsalz allmählich verschwindet und dem dunkeln, dünnflüssigen, glänzenden Naphtolnatrium
300 g β-Salz Platz macht. Die Dünnflüssigkeit des Naphtolates ermöglicht es, nun viel mehr Natronsalz einzutragen, als die meisten Vorschriften angeben. Im Laboratorium gelingt es mit Leichtigkeit, auf 1 Teil Natron $1^1/_2$ Teile Natronsalz einzutragen. In der Technik gelingt es sogar bei richtig gebauter Apparatur und richtiger Feuerung (Generatorgasfeuerung), auf 1 Teil Ätznatron 2,8 Teile Salz einzutragen, ohne daß ein Verbrennen stattfindet und ohne daß die Masse zu dick wird. Wenn die Temperatur von 290° erreicht ist, soll ungefähr die Hälfte (150 g) des Natronsalzes eingetragen sein. Man steigert die Temperatur sehr vorsichtig auf 300° und, wenn $^3/_4$ (225 g) des Salzes eingetragen sind, auf 305° und schließ-

lich, wenn alles eingetragen ist, auf 318°. Diese höchste Grenze darf nicht überschritten werden. Die Schmelze wird durch ausgeschiedenes Natriumsulfit griesig, und das Naphtolat verdrängt nach und nach das Natron, das langsam verschwindet. Die Gesamtschmelze beläßt man während genau 15 Minuten auf 318° unter sorgfältiger Vermeidung von Überhitzung. Das Rührwerk muß ununterbrochen gehen. Die Dauer der ganzen Schmelze vom Momente des Eintragens an beträgt ca. eine Stunde, zu rasches Eintragen bewirkt Anbrennen und damit Verringerung der Ausbeute.

Nun wird der ganze Inhalt des Schmelzkessels auf ein Blech mit niedrigem Rande gegossen. Nach dem Abkühlen gibt man die zerschlagene Schmelze in den Kessel zurück und überschichtet das Ganze mit ½ Liter Wasser. Durch vorsichtiges Erwärmen gelingt es leicht, einen großen Teil zu lösen, es bleibt aber immer eine Kruste von Natriumsulfit zurück. Daher gießt man den ersten Teil der Lösung ab und gibt so lange frisches Wasser zu, bis die ganze Schmelze gelöst ist. Mehr als 2 Liter Wasser sollten nicht benötigt werden. Nun wird die Gesamtlösung in einer Porzellanschale auf offenem Fletscherofen zum Kochen erhitzt und mit 50% Schwefelsäure so lange versetzt, bis die Reaktion auf Thiazolpapier fast verschwunden ist. Die etwas abgekühlte Lösung wird durch eine große Nutsche in einen vorgewärmten Kolben gesaugt. Das Volumen der neutralisierten und fertig filtrierten Lösung ist circa 3 Liter, sie ist farblos bis schwach gelb.

Diese geklärte Lösung wird nun zum Kochen erhitzt und unter Rühren kochend mit so viel 50%iger Schwefelsäure versetzt, bis Lakmuspapier stark gerötet wird. Es tritt kein Geruch nach schwefliger Säure auf, das β-Naphtol ist in neutralem Natriumsulfit in Gegenwart von etwas Bisulfit unlöslich. Das Naphtol scheidet sich in den ersten Augenblicken ölig aus, wird aber sofort fest. Nach einer Stunde schon kann man die gefällte Substanz filtrieren, ohne

mehr als Spuren von Naphtol zu verlieren. Der Niederschlag wird auf einer Nutsche mit Baumwollfilter gesammelt und mit kaltem Wasser gründlich ausgewaschen. Vor der Destillation trocknet man das Naphtol bei niedriger Temperatur, sei es im Vacuumtrockenschrank oder in der Wärmekammer. Wird die Temperatur zu hoch, so schmilzt das Produkt und sublimiert.

Die Ausbeute an trockenem Rohnaphtol aus 300 g β-Salz beträgt ca. 150 g (93 %ig), destilliert 135 g SmP. 122°.

Für bescheidene Ansprüche genügt das Rohprodukt, aber zur Darstellung der Handelsware, an welche geradezu peinliche Anforderungen gestellt werden, muß eine gründliche Reinigung vorangehen. Heute wird nur noch die Vacuumdestillation angewandt (s. d.), aber jahrelang hat z. B. die B.A.S.F. ihr gesamtes Naphtol mit überhitztem Wasserdampf destilliert und so ein erstklassiges Produkt erhalten. Wir werden bei anderer Gelegenheit auf die wichtige Dampfdestillation einzugehen haben.

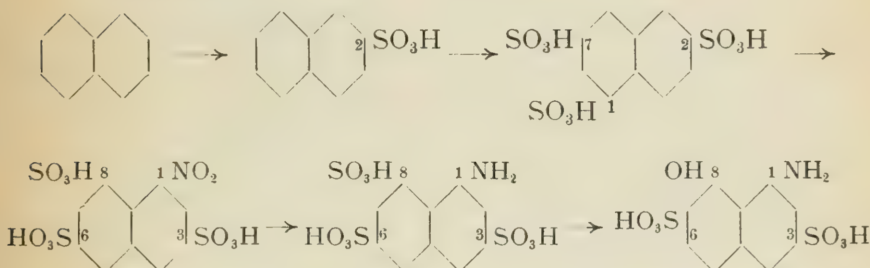
Technische Bemerkungen. Die Sulfurierung des Naphtalins erfolgt im Großen immer in gußeisernen Gefässen von beträchtlichen Dimensionen (1000–3000 Liter). Man heizt sie entweder direkt mit Generatorgas oder mit einem Dampfmantel (Doublefond), Tafel II, der einen Druck von mindestens 6 Atmosphären aushalten muß, damit die erforderliche Temperatur von 174° überhaupt erreicht werde.

Die Fällung des Naphtalinsalzes erfolgt in hölzernen Kufen (Tafel VII). Dann filtriert man es in hölzernen Filterpressen, schlägt es in Haartücher und preßt es in mechanisch betriebenen hydraulischen Pressen bei einem Druck von ca. 250 Atm. Hydraulische Akkumulatoren sind hier nicht zu empfehlen, da bei rasch steigendem Drucke die Preßtücher unfehlbar platzen. Dagegen bewähren sich kleine Kolbenpumpen sehr gut (Tafel III); der Druck wird in ihnen sehr langsam gesteigert und beim Maximum automatisch ausgeschaltet.

Die Schmelze erfolgt in flachen, gußeisernen Pfannen mit Pflugrührer, die Heizung wird entweder mit Kohle oder besser mit Generatorgas betrieben und die Abhitze, wie schon erwähnt, zur Trocknung des Naphtalinsalzes in Kanaltrocknungsöfen benützt.

Naphtylamin-Trisulfosäure 1.8.3.6 und Amidonaphtoldisulfosäure 1.8.3.6 (H-Säure).

Formel:



Wenn es sich darum handelt, die β-Naphtalinsulfosäure als Zwischenstadium zu erhalten, so muß man beim Weitersulfieren einen großen Überschuß an Schwefelsäure anwenden. Zudem werden die erhaltenen Säuren unter starker Kühlung meistens noch nitriert. Verwendet man zu wenig Schwefelsäure, so erhält man nach der Polysulfierung derartig dicke und zähe Gemische, daß das Rühren unmöglich wird. Der Überschuß an Schwefelsäure wirkt als Verdünnungsmittel, das in der Technik häufig reduziert werden kann, da kräftigere mechanische Rührwerke zur Verfügung stehen.

Die Apparatur ist die gleiche, wie die bei der Darstellung für β-Naphtalinsulfosäure verwendete, oder auch die in Abbildung 4 (Seite 16) wiedergegebene. Es ist ein Eisengefäß, das neben dem großen Stutzen noch zwei kleine aufgesetzt hat, durch welche das Thermometer und der Trichter gehen. Die Belästigung durch SO_3-Dämpfe fällt hier vollständig weg und zudem springt ein solches Gefäß beim Einstellen in kaltes Wasser niemals, was bei der Verwendung von Oleum sehr gefährlich wäre.

Wir gehen wieder von 2 Gramm-Molekülen Naphtalin aus, die, wie bei der Sulfurierung für β-Naphtol, auf 165° erhitzt werden. Zur Sulfurierung verwendet man jetzt 100%ige und nicht 93%ige Schwefelsäure, damit nachher möglichst 256 g Naphtalin

wenig Schwefelsäureanhydrid zur Bindung des Wassers unnütz verbraucht wird. Nehmen wir z. B. statt 280 g Monohydrat das gleiche Gewicht 93 %ige Schwefelsäure, so bringen wir schon von Anfang an 18 g Wasser (= 1 Mol.) in die Reaktionsmischung, welche allein schon 1 Molekül SO_3 oder 200 g 40 %ige rauchende Schwefelsäure verbrauchen, die gänzlich unnütz zugesetzt werden müssen, damit wir überhaupt zur Trisulfosäure gelangen können. Man tropft 280 g Monohydrat vorsichtig in die raschbewegte Naphtalinschmelze. Es ist nicht günstig, zu rasch zu arbeiten, da sonst örtliche Abkühlungen eintreten, welche die Bildung der α-Säure begünstigen. Die Mischung dauert unter den bekannten Bedingungen ca. 1/2 Stunde. Im Gegensatze zu der Sulfurierung mit gewöhnlicher Schwefelsäure erhitzt sich das Gemenge sehr stark, daher muß man nur ganz wenig oder auch gar nicht erwärmen. Die Abkühlung durch Ausstrahlung kompensiert gerade die chemische Erhitzung. Wenn alles gemischt ist, erwärmt man noch eine Stunde lang auf 165° und kühlt dann durch Einstellen des Bechers in ein Gefäß mit Eiswasser auf eine Innentemperatur von 75° ab. Niedriger zu gehen ist nicht ratsam, da sonst leicht der ganze Inhalt erstarrt und sich nicht mehr

280 g H_2SO_4 100 %

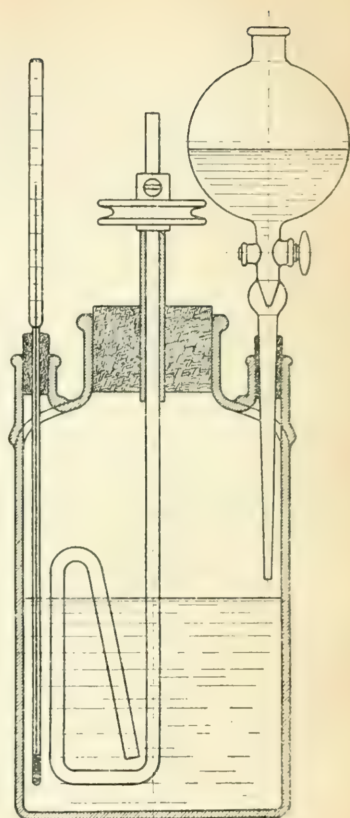


Abbildung 4
Autogen geschweißter Sulfurationsapparat besonders für Oleum. Dient auch zur Darstellung von Anilin etc.

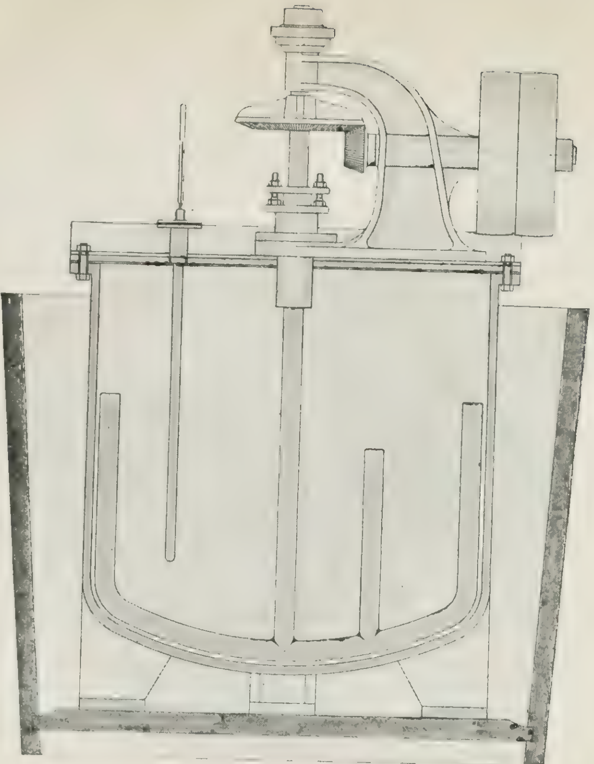


Abbildung 6

Sulfurations- und Nitrierkessel in Kühl- und Heizkufe aus Holz.

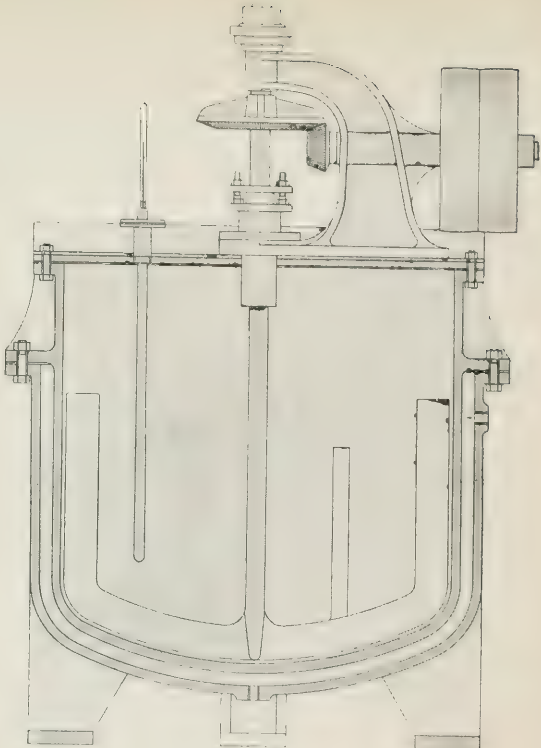


Abbildung 7

Sulfurations- und Nitrierkessel mit Dampfmantel (Doublefond).

bewegen läßt. Die Weitersulfuration mit rauchender Schwefelsäure führt zu einer ganzen Reihe von Isomeren, die nur zum Teil erkannt sind. Bei genauer Innehaltung von bestimmten Bedingungen gelingt es aber, die Bildung der 1.3.6-Säure sehr in den Vordergrund zu drängen, so daß es möglich ist, schätzungsweise 60 % der gewünschten Verbindung zu erhalten. Um zur Trisulfosäure des Naphtalins zu gelangen, muß mindestens so viel Schwefelsäureanhydrid angewendet werden, daß am Ende der Reaktion kein Wasser in der Gleichung erscheint. Mit andern Worten soll zum Schluß neben der Trisulfosäure nur Monohydrat oder eine sehr schwache rauchende Schwefelsäure vorhanden sein. Wird das nötige Minimum am SO_3 nicht erreicht, so gelingt es auch beim längsten Erhitzen nicht, alles Naphtalin in die dreifach sulfurierte Form überzuführen, was die Ausbeute um ein Vielfaches der ungenügend sulfurierten Menge herunterdrückt. Es zeigt sich eine sehr oft beobachtete Erscheinung der organischen Technologie: *Geringe Abweichungen von dem Optimum verursachen Verluste, die scheinbar in gar keinem Verhältnisse zu dem begangenen Fehler stehen.* Ein Überschuß an Schwefelsäureanhydrid schadet dagegen nicht, sofern er sich in vernünftigen Grenzen bewegt. Wir nehmen in Erkenntnis dieser Tatsache einen Überschuß von ca. 10 bis 15 % SO_3. Die rauchende Schwefelsäure des Handels enthält fast immer zu wenig Anhydrid, da bei dem Einfüllen in kleinere Gefässe immer etwas Wasser angezogen wird. Sehr geringe Mengen Wasser drücken aber, wie man sich durch einfache Rechnung sofort überzeugen kann, den SO_3-Gehalt außerordentlich herunter. Das Oleum, das in der Technik gebraucht wird, ist viel konstanter in der Zusammensetzung, da bei den großen Mengen, die verarbeitet werden, eine Aufnahme von Wasser weniger leicht stattfindet. Die Konzentration des Oleums hängt zum Teil von dem Geschmack des Betriebsleiters ab. Man kann ohne Bedenken Schwefelsäure von 30—60 % SO_3-Gehalt verwenden. Ich

ziehe solches von 60 % vor, da es auch bei niedriger Temperatur flüssig bleibt und kein lästiges Aufwärmen erfordert.

Es ist wichtig, daß die Mischungstemperatur von Naphtalinmonosulfosäure und SO_3 möglichst niedrig sei, sonst entstehen leicht Verluste durch Abdestillieren von SO_3 und durch Verbrennungen. Sowie die Temperatur der Monosulfo-

120 g H_2SO_4 100 %ig

säure auf 75⁰ gefallen ist, mischt man die Masse mit 120 g Monohydrat, damit beim weiteren Abkühlen der Inhalt des Gefässes nicht erstarrt. Darauf läßt man die Mischung unter stetem Rühren auf 50⁰ erkalten und beginnt vorsichtig mit

900 g SO_3 60 %ig

der Zugabe des Oleums. Zuerst erhitzt sich die Mischung außerordentlich stark, weshalb man sehr langsam arbeiten muß. Ist das Reaktionswasser einmal verbraucht, so kann man rascher weiterfahren und schließlich den Rest in wenigen Minuten zugeben. Die Mischung der Monosulfosäure dauert im Laboratorium je nach der Kühlung eine halbe bis anderthalb Stunden. Nun erhitzt man das Gemenge immer unter langsamem Rühren auf 165⁰ und beläßt es während 6 Stunden auf dieser Temperatur. Diese Zeit muß man innehalten, obschon tatsächlich, wie man sich überzeugen kann, der Geruch von SO_3 schon nach einer halben Stunde verschwunden ist. Es treten aber bei dem langen Erhitzen Umlagerungen ein, die noch wenig erforscht sind, die aber zweifellos erst zu der gewünschten Trisulfosäure führen.

Nun wollen wir die so erhaltene Trisulfosäure, ohne sie zu isolieren, in die Nitrotrisulfosäure 1.3.6.8 überführen. Die Nitrierung des Gemisches der zahlreichen Isomeren liefert natürlicherweise eine ganze Anzahl von Nitrosulfosäuren, die als Ballast mitgeschleppt werden. Neben den Isomeren treten aber auch Oxydationsprodukte auf, welche die Ausbeute beeinträchtigen. Im Laboratorium nitrieren wir in dem Gefässe, in welchem wir sulfuriert haben, und stellen es zu diesem Zwecke in Eiswasser. Für 2 Moleküle Naphtalin verwendet man auch 2 Moleküle an Salpetersäure, und zwar am besten

206 g NHO_3 60 %ig (40⁰ Bé)

solche von 60 % HNO_3 (40⁰ Bé). Diese Säuremenge wird

durch den Tropftrichter langsam zugegeben, die Temperatur betrage 15—20°. Die Dauer der Nitrierung im Laboratorium ist ca. 3 Stunden. Nachdem alle Salpetersäure eingelaufen ist, läßt man mindestens 10 Stunden bei 25° stehen, dann gießt man das Gemisch in 3 Liter Wasser. Dabei entweichen Ströme von salpetrigen Gasen, und die wässerige Lösung erhitzt sich auf 70—80°.

Es gibt nun eine ganze Menge von Methoden, um die Nitronaphtalintrisulfosäure, resp. die Naphtylamintrisulfosäure zu gewinnen. Die meisten haben aber keine technische Bedeutung, da sie verschiedene Übelstände mit sich führen. Sehr einfach scheint es, die Nitronaphtalintrisulfosäure zu isolieren, da sie sich nach Zugabe von Kochsalz in Form ihres sauren Natronsalzes zu 95 % ausscheidet. Dieses kann nach längerem Stehen abfiltriert werden, die entstandenen Kuchen können hydraulisch gepreßt und in Soda gelöst werden, worauf man sie schwach sauer reduziert. So einfach dies auf den ersten Blick erscheint, und so verlockend es ist, durch Umgehung der Kalkerei die Schwefelsäure wieder zu gewinnen, so scheitert dennoch dieses Verfahren an den fast unüberwindlichen Schwierigkeiten, welche die Aufarbeitung der sauren Lösungen bereitet. Alle Apparate, Preßtücher und Lokale werden von der 24 %igen Salzsäure rasch zerstört, die Reparaturen verschlingen viel Material und gute Arbeiter weigern sich, auf die Länge diese unangenehme Arbeit zu übernehmen. Zudem bewirken ganz geringe Veränderungen in der Zusammensetzung der Nitrierflüssigkeit, daß die Ausscheidung der Nitrosäure unvollständig ist. Im Laboratorium dagegen eignet sich das Verfahren sehr wohl, um rasch zu einer reinen H-Säure zu kommen.

Ferner ist auch das ursprüngliche Verfahren des D. R. P. Nr. 56058 nicht praktisch, da nach den dortigen Angaben die gesamte Masse der Nitrierlösung mit Eisen reduziert wird. Die großen Mengen Gips, vermischt mit noch umfangreicheren Quantitäten von Eisenhydroxyd, die beim Kalken der reduzierten Flüssigkeit entstehen, machen dieses Verfahren sehr unrentabel. Dann besiegeln auch die riesigen Wassermassen, die eingedampft werden müssen, sein Schicksal.

Das beste und allgemein angewandte Verfahren besteht darin, die überschüssige Schwefelsäure zuerst durch Kalken zu entfernen und dann die Natronsalze zu reduzieren. Der Vorteil findet sich in erster Linie darin, daß man die Erdalkali- oder Alkalisalze irgend

einer aromatischen Nitrosulfosäure neutral reduzieren kann. Es ist dies das gleiche Prinzip, welches bei der Darstellung von Anilin seit langer Zeit betätigt wird. Bei der neutralen, oder besser gesagt ganz schwach sauren Reduktion der genannten Produkte gehen nur ganz geringe Mengen von Eisen in Lösung und die Hauptmasse des Eisenoxydes erscheint in Form von schwarzem Ferri-Ferro-Oxyd, das sich durch sein geringes Volumen und seine vorzügliche Filtrierbarkeit vorteilhaft vor dem hydratisierten Eisenoxyd auszeichnet. Die Qualität des Eisens spielt eine große Rolle, und Fehlschläge bei der neutraten Reduktion sind meistens auf schlechtes Eisen zurüchzuführen. Nur graues Gußeisen aus dem Kuppolofen eignet sich dafür, Roheisen oder gar Stahl oder Schmiedeeisen sind nicht zu gebrauchen, da sie unter den von uns gewählten Bedingungen keine reduzierende Wirkung ausüben.

Die Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure kann durch Verwendung von gelöschtem Kalk, oder auch mit feinpulverisiertem, reinem Kalkstein erfolgen. Ich habe das Kalziumkarbonat zweckmäßiger gefunden, da es einen viel besser filtrierbaren, d. h. kompakteren Gips liefert. Dagegen hat es den Übelstand, daß die entweichende Kohlensäure leicht Ursache für Überschäumen wird, was aber geübte Arbeiter vermeiden können. Die Kohlensäure sollte verwertet werden, aber eine Komprimieranlage für Kohlensäure setzt in diesem Falle eine sehr gut geleitete Fabrik voraus, die keine Ausgaben für Apparate scheut und zudem die Kohlensäure zur Darstellung von Salizyl- oder o-Kresotinsäure verwertet.

Gleichzeitig mit der Umsetzung der Sulfosäuren nimmt man immer die Umwandlung in das Natronsalz vor. Dies geschieht durch Zugabe von der berechneten Menge Glaubersalz zu der zu kalkenden Brühe. Die entstehenden Kalksalze der Sulfosäuren setzen sich sofort mit dem vorhandenen Glaubersalz zu Gips und Natronsalz um. Fabriken, die Ameisensäure fabrizieren, verfügen über so billiges Glaubersalz, daß die Ersparnis gegenüber Soda ganz erheblich ist.

450 g Glaubersalz

Der Schwefelsäurelösung werden zuerst 3 Mol. = ca. 450 g rohes, wasserfreies Glaubersalz zugesetzt und dann unter

gutem Rühren portionenweise feinst pulverisierter Kalkstein eingetragen. Man braucht ziemlich genau die gleiche Menge Kalkstein wie Schwefelsäure, da beide Verbindungen fast das gleiche Molekulargewicht haben. Wir verwendeten 1300 g Schwefelsäure (Oleum und Monohydrat) und brauchen deshalb auch rund 1300 g Kalkstein oder Kreide.

1300 g Kalkstein

Das Gefäß, in welchem man arbeitet, ist ein großer Glaszylinder von 5 Liter Inhalt, der mit einem Glasrührer, von gleicher Form wie bei der Sulfuration angegeben, ausgestattet ist. Man sollte ferner das Gefäß ausmessen und mit Ölfarbe eine Skala anbringen, die je einen halben Liter anzeigt. Derartige Kleinigkeiten erleichtern das Arbeiten im Laboratorium ungemein und üben zudem das Auge (Abbildung 22).

Das Eintragen des Karbonates (auch Kalkbrei kann man nehmen) muß sorgfältig geschehen. Besonders bei der Verwendung von Kalkhydroxyd ist jeder Überschuß zu vermeiden, weil die Nitrosäuren ganz im allgemeinen alkaliempfindlich sind. Sowie die Mineralsäure verbraucht ist, schlägt die hellgelbe Farbe des Breies in ein kräftiges Gelb um, woran der Endpunkt des Kalkens sofort erkannt wird; die Masse wird durch den Gips so dick, daß man fast nicht mehr rühren kann, aber bei längerem Rühren wird der Brei wieder beweglich, so daß es keine Schwierigkeiten macht, zu filtrieren. Für eine so große Menge Gips braucht man ungefähr drei große Nutschen aus Porzellan, man verwendet Papier- oder Baumwollfilter. Der Gips wird mittelst eines großen Spatels stark bearbeitet, wobei er erstaunlich zusammenfällt. Erst nachdem der Niederschlag gut zusammengepreßt ist, geht man daran, ihn sorgfältig mit kaltem Wasser auszuwaschen, indem man alle Risse sofort verstreicht. Bei gutem Auswaschen gelingt es leicht, das Gesamtvolumen der Flüssigkeit unter 5 Liter zu halten. Hier ist zu bemerken, daß es praktisch gar keinen Wert hat, das Auswaschen zu weit zu treiben. Die Farbe der Natronsalze der Nitrosäuren ist so intensiv, daß es mindestens 10 Liter Waschwasser brauchte, um das ablaufende Filtrat farblos zu bekommen.

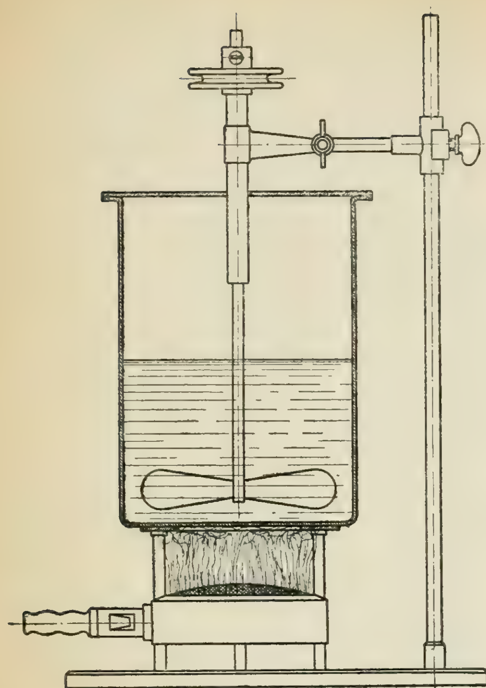
Wer sich in diesen Operationen nicht sicher fühlt, wäscht am besten mit ca. einem Liter Wasser aus, bringt dann den Niederschlag wieder in das Rührgefäß und teigt den Gips sorgfältig mit 3 Litern Wasser an. Dann filtriert man wieder, wie oben angegeben, und wäscht mit wenig Wasser aus. Eine Temperaturerhöhung über 50^0 muß ganz besonders bei dem Kalken mit gelöschtem Kalk, wenn irgend möglich, vermieden werden

Die Lösung der Natronsalze der verschiedenen Nitronaphtalintrisulfosäuren kann nicht eingedampft werden, da sich diese leicht zersetzen. Daher ist man gezwungen, die ganze Masse der Lösung zu reduzieren, was aber sehr große Reduktionsgefässe bedingt.

Die Reduktion der Nitronaphtalintrisulfosäure ist ein so typisches Beispiel für eine derartige Reaktion, daß es angebracht erscheint, sie ausführlich zu beschreiben. Sie muß, wie alle derartigen Reduktionen, in der Siedehitze erfolgen, weil sich sonst Azoxyverbindungen bilden, die sich nicht, oder nur äußerst schwer, zu der Amidoverbindung reduzieren lassen.

Die Apparatur, die man zu dieser Reaktion benötigt, besteht aus einem geräumigen Becher aus Eisenblech von mindestens 4 Litern Inhalt und einem Propellerrührer, den jeder Klempner leicht anfertigen kann, und vermittelst dessen es möglich ist, das für die Reaktion verwendete Eisen sehr rasch zu bewegen. Der Propellerflügel nützt sich rasch ab, so daß er einfach durch primitive Vernietung am Ende der Rührwelle befestigt wird (s. Abb. 5, S. 23). Wenn man keinen Propellerrührer besitzt, genügt bei vorsichtigem Arbeiten auch ein Rührer von der Form, wie er bei der Sulfuration des Naphtalins zur β-Säure angegeben ist. Wichtig ist nur, daß das Eisenpulver nicht am Boden des Bechers liegen bleibe, sondern wirbelartig herumgeworfen werde. Die Eisenbecher werden aus verbleitem Eisenblech erstellt, damit sie nicht zu rasch verrosten. Sie sollten, um nicht zu rasch undicht zu werden, gefalzt sein.

Man stellt den Becher auf einen Fletcherofen und be-
300 g Fe schickt ihn mit 300 g gesiebten Eisenspänen und ca. einem



Abildung 5

Reduktionsapparat mit Propeller für die Reduktion nach *Béchamp-Brimmeyr.*

halben Liter Wasser. Zu diesem Inhalte gibt man 20 cm³ Essigsäure von 40 ⁰/₀ und kocht die Mischung unter gutem Rühren kräftig auf. Das Eisen wird, wie der technische Ausdruck lautet, angeätzt. Oxyde, Öl und dergleichen werden auf diese Weise entfernt und das Eisen in die gewünschte aktive Form übergeführt. Unterdessen hat man die Lösung der Nitronaphtalintrisulfosäure mit verdünnter Schwefelsäure eben « congosauer » gemacht. Es ist hier auch möglich, statt der teuren Essigsäure die billige Schwefelsäure zur Ätzung des Eisens zu verwenden, aber die Ausbeute an Naphtylamintrisulfosäure wird dadurch ungünstig beeinflußt, sie vermindert sich nämlich fast immer um 10—20 ⁰/₀. Daher ziehe ich es unbedingt vor, essigsauer zu reduzieren. Bei anderen Amidosäuren, wie z. B. bei den Cleve- und Naphtylaminsulfosäuren 1,8 und 1,5, scheint es weniger wichtig zu sein, ob man Essigsäure oder Mineralsäure verwendet.

20 cm³ Essigsäure, 40 ⁰/₀ig

½ l Wasser

Sowie alles vorbereitet, die Eisenspäne 5 Minuten gekocht und die Nitrosäure schwach mineralsauer ist, läßt man genau wie bei der Sulfuration des Naphtalins die Lösung

durch den Tropftrichter langsam zutropfen. Immer, und das ist absolut nötig, muß die Mischung kräftig sieden. Ein Tropfen auf Filterpapier gebracht, darf nicht gefärbt erscheinen, da dies auf Azoxyverbindungen hindeutet, die schädlich wirken. Das Tempo der Reduktion kann so bemessen werden, daß die Lösung innert einer Stunde zugelaufen ist. Dabei verdampft natürlich eine beträchtliche Menge Wasser, so daß das Volumen der Reduktionsflüssigkeit sich auf höchstens $^2/_3$ reduziert. Wenn alles eingelaufen ist, kocht man unter stetem gutem Rühren noch eine Viertelstunde und läßt darauf etwas erkalten. Bei gutem Eisen beobachtet man, daß sich noch lange nach der Beendigung der Reduktion kräftig Wasserstoff entwickelt, ein Zeichen, daß das Gußeisen schon in Gegenwart von Eisensalzen vom Wasser
10 g Na_2CO_3 angegriffen wird. Nun streut man mit einem Teelöffel 10 g kalzinierte Soda in die Flüssigkeit, bis rotes Lakmuspapier stark gebläut wird (Vorsicht, da die Lösung leicht überschäumt!). Auch prüft man mit Schwefelnatriumlösung auf Filterpapier, ob alles Eisen ausgefällt sei. Darauf filtriert man durch eine Nutsche. Das Eisenoxyd bleibt in Form eines schwarzen, sammetartigen Niederschlages auf dem Filter und das unverbrauchte Eisen am Boden des Bechers liegen. Man spült letzteres auf die Nutsche und wäscht gut aus. In der Technik läßt man das Eisenpulver ruhig in dem Reduktionsgefässe liegen und verwendet es ohne weiteres für die nächste Operation.

Eine gute Reduktionsbrühe der Amidonaphtalintrisulfosäure ist farblos oder schwach gelblich, auf keinen Fall darf sie rötlich oder gar braun sein. Diese Lösung wird im Laboratorium in einer guten Porzellanschale direkt auf dem Gasofen auf ca. $1^1/_2$ Liter eingedampft.

Sie wurde früher allgemein ohne weiteres auf H-Säure verschmolzen. Diese Methode muß aber als ziemlich barbarisch betrachtet werden, da man auf diese Weise nicht nur die gewünschte Amidosäure, sondern auch alle die Isomeren ebenfalls verschmolzen

hat. Die Ausbeute war demgemäß auch recht unbefriedigend, man erhielt nämlich aus einem Molekül Naphtalin rund 80 % der Theorie an Gesamtsäuren, die also 56 g Natriumnitrit verbrauchten. Beim Schmelzen gelang es nachher nicht, mehr als 55—60 % der Theorie an H-Säure zu erhalten, und diese war zudem sehr unrein. Es war daher ein großer Fortschritt, als man dazu überging, die Naphtylamintrisulfosäure vorerst zu isolieren und darauf erst die gereinigte Sulfosäure zu verschmelzen. Heute sind alle Firmen zu diesem Verfahren übergegangen, einige kristallisieren sogar die schon isolierte Säure noch einmal aus Wasser um.

Um die Naphtylamintrisulfosäure 1.8.3.6 zu isolieren, bringt man die eingedampfte Lösung in einen Glasstutzen von 2 Liter Inhalt. Man löst darin 200 g Kochsalz auf und 200 g Kochsalz
bringt darauf unter stetem Rühren so viel konzentrierte Schwefelsäure dazu, daß Kongopapier sehr stark gerötet wird. ca. 80 g H_2SO_4 konz.
Die Lösung erstarrt nach kurzer Zeit beinahe durch die massenhafte Ausscheidung des sauren Natronsalzes der Sulfosäure. Trotzdem soll immer weiter gerührt werden, wobei, wie in fast allen ähnlichen Fällen, die dicke Masse unter dem Einfluß der steten Bewegung zuletzt ganz dünnflüssig wird. Nach einem Stehen von mindestens 10 Stunden filtriert man und spült zum Schluß mit dem Filtrate nach. Der Niederschlag soll sehr gut gepreßt werden und rein weiß sein. Er wiegt ca. 700 g und verbraucht mindestens 70 g Natriumnitrit. Die Mutterlauge verbraucht allein noch circa 30 g Natriumnitrit und ist vollständig wertlos. Durch die Reinigungsoperation wird neben ganz wenig Isomeren bemerkenswerterweise nur die gewünschte Sulfosäure gewonnen.

Durch die Alkalischmelze der beschriebenen Amidosäure entsteht nun die sogenannte *H-Säure (Amidonaphtoldisulfosäure 1.8.3.6)*, das wichtigste dieser Art von Zwischenprodukten der Farbenindustrie und ein typisches Beispiel einer derartigen Operation.

Um H-Säure in guter Ausbeute zu erhalten, darf die Temperatur 190° nicht übersteigen und muß das Ätznatron

mindestens 30 %ig sein. Für das Laboratorium empfiehlt sich folgender Ansatz für die Schmelze:

28 Nitrit Trisulfosäure

130 g Ätznatron

130 g Wasser

Gesamtgew. ca. 540 g

28 Nitrit Naphtylamintrisulfosäure = ca. 280 g feuchte Preßkuchen
130 g Ätznatron
130 g Wasser.

Die Operation wird in einem Autoklaven vorgenommen, einem Apparat, der im Laboratorium und in der Technik eine so große Rolle spielt, daß ich ihm ein besonderes Kapitel gewidmet habe (s. d.). Man beschickt ihn mit den angegebenen Substanzmengen und beläßt die Schmelze bei 178—180° während 8 Stunden unter stetem Rühren, der Druck beträgt ca. 7 Atmosphären. Nach dem Erkalten kann man den Autoklaven öffnen, nachdem man einen eventuellen Überdruck zuvor durch das Ventil abgelassen hat. Wenn richtig verschmolzen wurde, hat die Schmelze der H-Säure eine schmutzige, stumpfgelbe Farbe. Ist sie zu hell, dann war das Schmelzen zu kurz, ist sie braun und riecht sie sehr stark nach Ammoniak, dann wurde überschmolzen. Es wird aber auch bei vorsichtigem Schmelzen immer etwas Ammoniak abgespalten.

Wir haben eine sirupdicke Masse erhalten, die mit körnigen Kristallen von wasserfreiem Natriumsulfit vermischt ist. Diese bringen wir in einen Steinguttopf von 2 Liter Inhalt, verdünnen mit einem Liter Wasser und säuern mit so viel 50 %iger Schwefelsäure an, daß die Reaktion stark und bleibend mineralsauer auf Kongopapier wird. Man lasse sich dabei nicht durch die Reaktion der freien schwefligen Säure täuschen, die sich rasch verflüchtigt (Abzug!). Die Amidonaphtoldisulfosäure fällt in feinen weißen Kristallen aus, sie ist in konz. Glaubersalzlösung sehr schwer löslich*.

* Löslichkeit der H-Säure:

bei 18° in Wasser	0,93 %
bei 18° in 10 % NaCl	0,053 %
bei 18° in 10 % NaCl + 0,8 % HCl	0,023 %.

Trotzdem ist es vorsichtig, die Fällung einige Stunden stehen zu lassen, damit die Ausscheidung vollkommen sei. Dann filtriert man ab und wäscht den Niederschlag mit 10%igem Salzwasser, dem man 1% Salzsäure zusetzt, gut aus. Zu lange soll man nicht waschen, da sonst H-Säure verloren geht. Zum Schlusse preßt man unter der Spindelpresse kräftig ab und trocknet bei 100°.

Die Ausbeute beträgt an 100%iger H-Säure rund 100 g oder ca. 110 g H-Säure von 86% Reingehalt.

Analytische Bestimmung siehe im analytischen Teil.

Technische Bemerkungen. Die Sulfuration des Naphtalins zur Trisulfosäure nimmt man fast immer in dampfgeheizten Gußeisenkesseln vor. Da sich, wie bemerkt, die Masse stark erhitzt, wenn das Monohydrat und besonders das Oleum zur Reaktion gelangt, so braucht die Mischung der Substanzen im Großen wesentlich längere Zeit, als im Laboratorium. Bei einem Ansatz von 260 kg Naphtalin erfordert die Darstellung der Monosulfosäure auch bei bester Kühlung immer noch 1½ Stunden, das Mischen mit circa 1000 kg Oleum über 3 Stunden, will man nicht riskieren, daß große Mengen von SO_3 abdestillieren und beträchtliche Mengen an Naphtalin vollkommen oxydiert werden.

Die Kessel mit Dampfmantel erlauben es, die Temperatur leicht zu regulieren, indem man in dem Hohlraum Wasser zirkulieren läßt.

Um Zeit zu sparen, und damit die Gefässe immer möglichst gefüllt seien, wird die Nitrierung sozusagen ausschließlich in einem besonderen Gefäß vorgenommen. Man drückt mit Preßluft von ca. 2 Atmosphären durch ein Steigrohr die fertig sulfurierte Masse in das Nitriergefäß, das z. B. die Form hat, wie sie auf Tafel II wiedergegeben ist. Man kühlt mit Wasser, besser mit Eis oder mit einer Kühlschlange, durch welche Salzsole von —15° zirkuliert. Das Gefäß steht in letzterem Falle in konzentrierter Salzlösung. Arbeitet man mit Eis, so ist es sehr praktisch, etwas Salz zu der Kühlflüssigkeit zu geben und zudem das Kühlgemisch mittelst eines Luftstromes, den man unter die Oberfläche einführt, gut durcheinander zu mischen. Die Abkühlung wird so beschleunigt. Die Nitrierung wird wegen der schwierigen Kühlung in der Technik selten unter 25° vorgenommen, auch dauert sie über 8 Stunden. Es

ist zu beachten, daß das Thermometer wohl 25° anzeigen kann, daß aber an der Einlaufstelle der Salpetersäure eine wesentlich höhere Temperatur herrschen kann, die vom Thermometer nicht registriert wird.

In gut geleiteten Betrieben wird die beim Verdünnen entweichende salpetrige Säure in Wasser mit viel Luft größtenteils als Salpetersäure kondensiert. Es braucht dazu ziemliche Anlagen, bestehend aus Tontöpfen mit Guttmann'schen Kugeln, oder Raschigringen (s. d.).

Das Kalken nimmt man ausschließlich in Holzkufen vor, wie sie in Tafel VII wiedergegeben sind. Der Gips wird genutscht, filtriert, oder neuerdings mit großem Erfolg zentrifugiert. Die Zentrifugen (Tafel V) haben Untenantrieb und immer häufiger Untenentleerung. Sie werden in Größen bis 1500 mm Durchmesser erstellt und so plaziert, daß der geschwungene und mit verhältnismäßig wenig Wasser gedeckte Gips direkt in die Kippwagen entleert werden kann.

Die Reduktion so großer Flüssigkeitsmengen bereitet auch große Schwierigkeiten. Die Reduktionsgefässe bestehen aus großen schmiedeeisernen Kesseln, wie ein solcher auf Tafel IV wiedergegeben ist. Dagegen muß man wegen der scheuernden Wirkung des Eisens den Boden entweder leicht auswechselbar machen (Aufschrauben eines besonderen Bodenstückes, das jeweils nach der Abnützung leicht ersetzt werden kann) oder noch besser den Boden, eventuell den ganzen Kessel mit säurefesten Klinkern ausmauern. Nach vollendeter Reduktion wird ein Steigrohr eingesetzt und mit Luft in die Filterpresse gedrückt. Die Drehspäne zerkleinert man auf Kugelmühlen.

Das Eindampfen wird immer in Mehrfach-Verdampfern vorgenommen, und zwar in den großen deutschen Fabriken im Trippeleffekt-Verdampfer, der ganz jenen der Zuckerrübenindustrie nachgebildet ist. Die Kohlenersparnis gegenüber dem Verdampfen bei gewöhnlichem Drucke beträgt gegen 80 %. Das Ausfällen und Isolieren der Naphtylamintrisulfosäure benötigt die genau gleichen Apparate, die ich bei der β-Naphtalin-mono-sulfosäure angegeben habe (s. Tafeln VII u. III). Da die Preßkuchen, die bei 250 Atmosphären gepreßt werden, steinhart und sehr zähe sind, müssen sie vor dem Schmelzen in Brechern mit Stachelwalzen grob zerkleinert werden. Man bestimmt dann zugleich in einem aliquoten Teil die Ausbeute an titrierbarer Naphtylamintrisulfosäure. Das Schmelzen erfolgt in Autoklaven, die mit Mannlochdeckel, Thermometerrohr

und zwei Manometern ausgestattet sind. Auch bringt man immer zwei Ablaßventile an, damit beim Versagen des einen immer ein anderes funktioniere. Näheres siehe im allgemeinen Teile über Autoklaven.

Die sogenannte H-Säure ist, auch wenn sie hydraulisch gepreßt ist, noch stark wasserhaltig (ca. 40 % H_2O). Sie kann in feuchtem Zustande nicht längere Zeit aufbewahrt werden, da sie sich rasch oxydiert. Daher wird sie entweder sofort gelöst, in Lösung analytisch bestimmt und dem Betriebe zugeführt, oder meistens im Vacuum getrocknet und dann zu einem mäßig feinen Gries gebrochen. Zu feine Mahlung ist unvorteilhaft, da diese die Oxydation beschleunigt, zudem löst sich die desintegrierte H-Säure schlecht. Es bilden sich an den Wandungen der Kufen schmierige Teige. So viel mir bekannt ist, wird in fast allen Fabriken, schon der genauen Kalkulation wegen, die H-Säure, wie übrigens alle derartigen Produkte, getrocknet. Die Ausfällung dauert im Großen merkwürdigerweise viel länger als im Laboratorium. Man muß daher die mineralsaure Schmelze mindestens 12 Stunden stehen lassen, weil man sonst beträchtliche Mengen an H-Säure verliert. Solche Fälle der langsameren Ausscheidung eines an sich schwerlöslichen Niederschlages sind sehr viele bekannt (z. B. Benzidindisulfosäure, Gallamid, Gallussäure etc.). Jedenfalls entstehen im Großen viel weniger Kristallisationszentren, so daß bei genau gleicher Temperatur die Ausscheidung bei großen Mengen wesentlich längere Zeit beansprucht.

Ganz allgemein ist noch zu bemerken, daß die Schmelze aller Sulfosäuren nur dann gut gelingt, wenn der Salzgehalt des Ausgangsmaterials minimal ist. Salz ist geradezu Gift bei Alkalischmelzen und bewirkt durch seine Unlöslichkeit in Ätznatron Anbrennungen, ferner erniedrigt es die Löslichkeit des entstehenden Sulfites und der zu schmelzenden Sulfosäure. Es ist leicht möglich, bei Innehaltung aller wesentlichen Punkte die Ausbeute von Amidonaphtolsulfosäuren bis auf 90 % zu steigern. Oft ist es nötig, statt des billigen Natrons Kaliumhydroxyd zu verwenden, manchmal muß man offen schmelzen, wie bei der Amidonaphtolsulfosäure 1.8.4. Immer müssen die günstigsten Bedingungen genau ermittelt werden.

Das Ätznatron soll frei von Soda sein. Es wird in großen Posten gelöst und auf 50 % gestellt. Zum Gebrauche wird es nicht gewogen, sondern gemessen, indem man mit einem geaichten Ge-

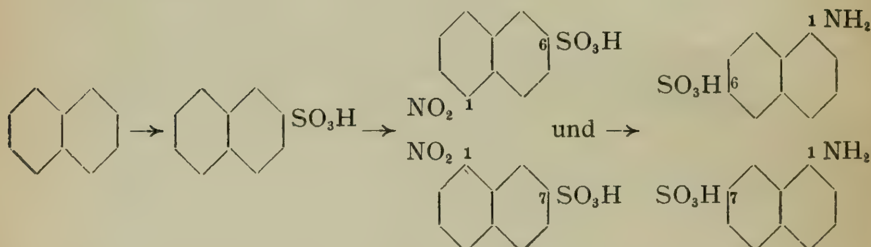
fässe die nötige Menge an Hydroxyd in den Autoklaven einfüllt. Die Bewegung der Lauge erfolgt durch Druckluft und die Gefässe müssen, wegen der Gefahr des Einfrierens der Vorratslösung, im Winter mit Dampf heizbar sein.

Das Glaubersalz, das bei der Fällung der H-Säure oder einer andern Sulfosäure entsteht, muß gewonnen werden, da es einen beträchtlichen Wert darstellt. Es wird durch Verdampfen der Mutterlaugen und oft durch Kalzinierung ausgeschieden und dient direkt zur Verdünnung der Farbstoffe auf Handelsware.

Naphtylaminsulfosäuren 1.6 und 1.7

(Clevesche Säuren).

Formel:



Die Naphtylaminsulfosäuren 1.6 und 1.7 sind seit längerer Zeit in der Technik von großer Wichtigkeit. Sie dienen zur Fabrikation von bedeutenden schwarzen Baumwollfarbstoffen vom Typus des Columbiaschwarz FF und ebenfalls zur Darstellung einer ganzen Reihe von Produkten vom Typus der Entwicklerfarben. Ich nenne nur das wichtige Naphtogenblau, ferner das Sambesischwarz V, sowie analoge Produkte. Dann wird diese Art von Sulfosäuren häufig für die Farben vom Typus des Benzolichtblau von Bayer gebraucht (s. d.).

Die Sulfuration wird im vorliegenden Falle am besten nach den Angaben von O. N. Witt ausgeführt, wobei ich aber bemerken muß, daß man in der Technik schon lange

in dieser Weise gearbeitet hat. Man verwendet im Gegensatze zu der Sulfuration für β-Naphtol einen Überschuß von Schwefelsäure, was hier keinen kommerziellen Schaden bedeutet, da man nachher, wie wir sofort sehen werden, doch noch mehr Schwefelsäure zugeben muß. Man läßt, genau wie auf Seite 9 beschrieben ist, 206 g Schwefelsäure von 92 % = 66 ⁰ Bé des Handels in 128 g Naphtalin von bester Qualität bei 165 ⁰ einlaufen. Die Mischungszeit soll mindestens eine halbe Stunde betragen, da sonst zu viel α-Säure entsteht, die für den Prozeß verloren geht. Darauf erhitzt man noch eine halbe Stunde auf 165 ⁰, damit möglichst alle α-Säure in die Disulfosäure verwandelt, und damit am Schlusse eine Mischung von 1.6 und 1.7-Säure erhalten wird, die praktisch frei von isomeren α-Säuren ist. Darauf kühlt man auf 60 ⁰ ab und verdünnt die Masse mit 150 g Schwefelsäure von 85 %. (In der Technik drückt man in diesem Stadium die Monosulfosäure mittelst eines Steigrohres und Druckluft in das Nitriergefäß. In dieses legt man die Schwefelsäure, die zur Verdünnung dient, vor. Es ist vorsichtig, nicht zu stark abzukühlen, da sonst die β-Sulfosäure unter Umständen in den Leitungen erstarren und unangenehme Verstopfungen verursachen kann.) Bei ungefähr 55 ⁰ wird die Masse so dick, daß es fast unmöglich wird, sie zu rühren. Jetzt beginnt man mit dem Zutropfen von 103 g Salpetersäure 60 %ig (= 1 Mol. = 40 ⁰ Bé). Durch diesen Zusatz wird die Masse sehr rasch dünnflüssig, denn jeder Tropfen wirkt sozusagen als Schmiermittel. Schon nach Zusatz von wenigen Gramm ist ein Dickwerden der Masse nicht mehr zu befürchten, man kann daher gut die Temperatur auf 25 ⁰, später sogar auf 10—15 ⁰ erniedrigen (55 ⁰ ist viel zu hoch!).

206 g H_2SO_4 66 ⁰ Bé

128 g Naphtalin

103 g HNO_3 60 % = 40 ⁰ Bé = 1 Mol.

Immer scheidet sich nun im Laboratorium ein Teil der Sulfosäure des Naphtalines an den Wänden und an dem Rührer ab. Deshalb ist es unumgänglich notwendig, daß man während der Operation einmal, sobald es die Beschaffenheit der Masse erlaubt, den Rührer und das Gefäß mit einem

scharfen Eisenspatel von allen Krusten reinigt. Sollte man diese Vorsichtsmaßregel außer Acht lassen, so kann es geschehen, daß andern Tages große Klumpen von unveränderter β-Naphtalinsulfosäure in der Flüssigkeit herumschwimmen. Auch im Großen ist auf diesen Punkt das Augenmerk zu richten und, wenn nötig, durch Losbrechen der festen Teile der Fehler zu beheben. Da sich die Masse, wie wir gesehen haben, anders verhält als die dünnflüssige Sulfurationsmischung der 1.3.6-Naphtalinsulfosäure, so ist es geraten, keinen Glasrührer, sondern einen aus Gußeisen oder auch aus Eisendraht von ca. 10 mm Dicke zu verwenden. Die Säure greift natürlich in derartigen Konzentrationen das Eisen sozusagen gar nicht an. Wenn alle Salpetersäure in ca. 2½ Stunden zugetropft ist, läßt man noch mindestens 12 Stunden stehen und gießt dann in 2 Liter Wasser. Es entweicht hier fast gar keine salpetrige Säure.

Man kann nun genau gleich verfahren, wie bei der Reduktion der Nitronaphtalintrisulfosäure angegeben ist, also kalken, mit Glaubersalz in das Natronsalz umwandeln, reduzieren und eindampfen. Dieses Verfahren ist jedoch hier nicht so günstig, da das Natronsalz der Clevesäure 1.7 sehr schwer löslich ist und sich daher oft schon in der verdünnten Reduktionsbrühe ausscheidet. Daher ist es besser, in diesem Falle die unveränderten Kalksalze zu reduzieren und dann nach der Konzentration die Amidosäuren mit Salzsäure zu fällen.

Noch eleganter ist aber ein Verfahren, das bei Bayer schon lange ausgeführt wurde. Statt die Kalksalze oder die Natronsalze zu reduzieren, kann man die Magnesiumsalze zur Operation verwenden. Zu diesem Ende versetzt man vor dem Zusatze des Kalkes oder der Kreide mit so viel Magnesit, daß alle vorhandene Sulfosäure gebunden wird. Im vorliegenden Falle genügen 45 g $MgCO_3$. Dann kalkt man unter den genau gleichen Bedingungen, wie auf Seite 21 angegeben. Die Reduktion bietet weiter keine Schwierigkeiten, nur muß

45 g $MgCO_3$

circa 320 g $CaCO_3$

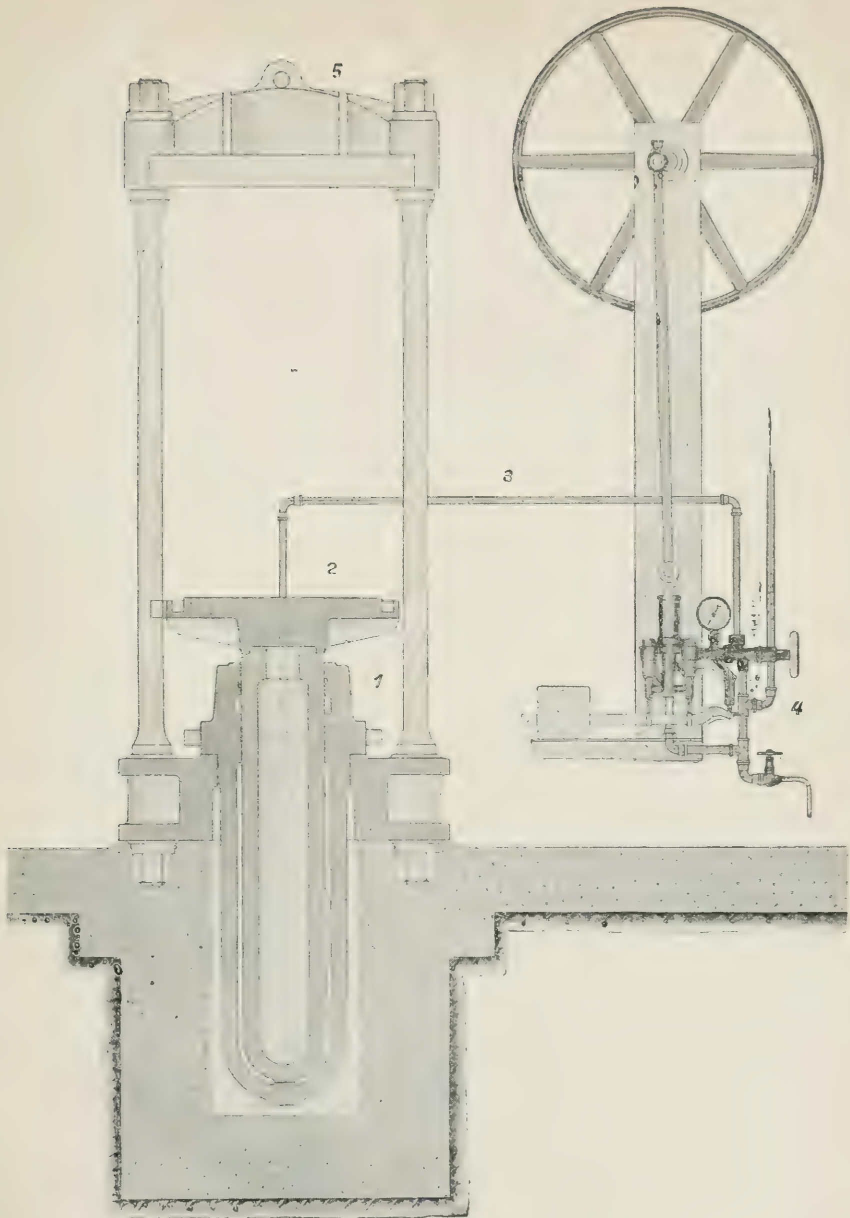


Abbildung 8
Hydraulische Presse mit automatisch ausschaltender Pumpe
(Fabrikant: Bucher-Manz, Niederweningen, Kt. Zürich).

1 Stahlgußzylinder, 2 Preßtisch, 3 Zuleitungsröhre des Preßwassers (250 Atm.), 4 Pumpe, die bei 250 Atm. ausschaltet (durch Verschieben des Gewichtes kann der Druck reguliert werden; eine Pumpe kann mit Leichtigkeit 4—6 Pressen bedienen), 5 Kopfstück aus Stahlguß.

man außerordentlich aufpassen, daß bestes Eisen verwendet werde, da die Clevesäure leicht nur bis zur Hydroxylaminstufe reduziert wird. Die zur Reduktion verwendete Säure kann Schwefelsäure oder besser Essigsäure sein. Die Reduktion wird, wie auf Seite 22 angegeben, ausgeführt. Sowie die Reduktionsflüssigkeit völlig farblos geworden ist, gibt man so viel Magnesit oder gebrannte Magnesia zu, daß eine deutliche, wenn auch schwache alkalische Reaktion auf Lakmus entsteht. Die Magnesia und noch mehr der Magnesit sind schwer löslich, eine starke Bläuung des Reagenspapieres kann daher nicht eintreten. Dann wird filtriert, das Eisenoxyd ausgewaschen und die Flüssigkeit in einer Schale auf einen Liter eingedampft. Das Natronsalz der 1.7-Naphtylaminsulfosäure ist schwer löslich, dasjenige der 1.6-Säure dagegen recht leicht.

300 g Fe

20 cm³ Essigsäure 40 %

Man versetzt nun mit einer konzentrierten Salzlösung, bis die Gesamtkonzentration der Flüssigkeit an Kochsalz 6 % beträgt. Man braucht dazu rund 300 cm³. Das Natronsalz der 1.7-Säure fällt innert eines Tages vollständig aus. Die Mutterlauge des filtrierten Niederschlages ergibt beim Ansäuern mit konzentrierter Schwefel- oder Salzsäure nach längerem Stehen (mehrere Tage) die freie 1.6-Naphtylaminsulfosäure. Beide Säuren, sowohl die 1.7 als auch die 1.6-Säure, sind nicht sehr rein und zwar deshalb, weil neben den gewünschten Säuren immer isomere Produkte entstehen.

300 cm³ Kochsalzlösung

Variante: Wenn es darauf ankommt, ganz reine Clevesäuren zu erhalten, und das dürfte fast immer der Fall sein, so wird etwas anders verfahren. Statt die Reduktionsbrühe nach dem Eindampfen für die Ausscheidung der 1.7-Säure sofort mit Kochsalz auszusalzen, kann man die gesamte Masse mit Schwefel- oder Salzsäure deutlich mineralsauer machen. Im Verlaufe von 2—3 Tagen entsteht ein dicker Niederschlag des Gemisches der 1.6- und 1.7-Naphtylaminsulfosäure. Dieser wird mit kaltem Wasser auf der Nutsche gründlich gewaschen. Die Mutterlauge ist violett gefärbt und

ca. 50 g H_2SO_4 66 ° Bé

enthält immer Hydroxylaminverbindungen. Sie verbraucht beim Diazotieren bis 20 g Natriumnitrit, welche ca. 28 % der Theorie an Sulfosäuren entsprechen. Bei gutem Arbeiten und ganz besonders bei richtiger Reduktion gelingt es aber, den Verlust auf weniger als 20 % zu verringern. Die Säuren werden nach längerem Waschen auf dem Filter recht hell. Auf diese Weise verliert man allerdings einen kleinen Teil der Sulfosäuren, erhält dafür aber eine besonders reine Substanz.

1 Wasser
ca. 35 Na_2CO_3
50 g NaCl

Die gewaschenen, von Unreinigkeiten, Isomeren und Disulfosäuren befreiten Clevesäuren werden nun in 1 Liter Wasser und ca. 35 g Soda kochend gelöst. Zu der heißen Sodalösung des Gemisches gibt man rasch 50 g fein pulverisiertes Kochsalz und läßt unter stetem Rühren am Rührwerk einen Tag stehen. Die Clevesäure 1.7 scheidet sich als Natronsalz außerordentlich rein ab, sie wird abfiltriert und mit ganz wenig Wasser eiskalt gewaschen. Darauf wird sie noch gepreßt.

Die Mutterlauge der 1.7-Säure wird, wie oben angegeben, angesäuert und gibt eine gute 1.6-Säure. Für komplizierte Azofarben, wie Columbiaschwarz FF, Sambesischwarz V u. a. m., ist es aber dennoch empfehlenswert, auch dieses Produkt noch einmal zu reinigen (Lösen und Umfällen). Je reiner die Ausgangsmaterialien, desto größer die Ausbeute an Farbstoffen.

Ausbeute:	Clevesäure 1.7	70 g	Mol. 223
	« « 1.6	80 g	« «

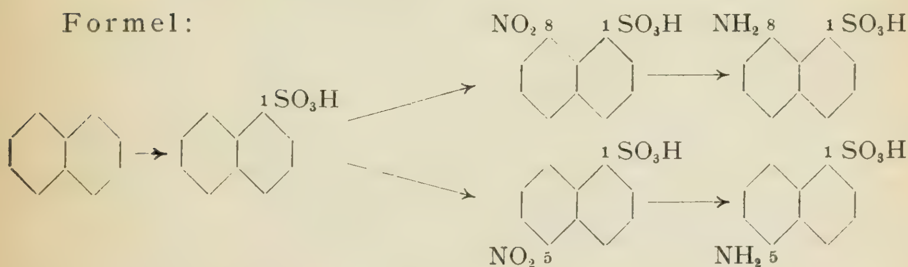
Technische Bemerkungen. Für die Sulfuration des Naphtalins in Mengen von 200—300 kg und darüber gilt das Gleiche, was ich bei Anlaß der Besprechung der H-Säure gesagt habe. Auch hier dauert die Sulfuration, den großen Mengen entsprechend, viel länger als im Laboratorium. Ferner muß man die Reduktion sehr sorgfältig verfolgen, da sich, wie schon bemerkt, die Nitrosulfosäuren von Cleve viel schwerer reduzieren als die Nitropolysulfosäuren des Naphtalines. Die unvollkommen reduzierten Säuren sind Hydroxylaminsulfosäuren, die zum Schlusse in den Mutterlaugen

erscheinen und besonders die 1.6-Säure von Cleve stark verunreinigen. Wenn dagegen die Reduktion sehr exakt ausgeführt wird, so ist schon die rohe 1.6-Säure ziemlich rein. Die Mutterlaugen werden im Großen immer besonders verdampft und daraus eine zweite Kristallisation gewonnen, die auf 1 Mol. noch ca. 10 Nitrit oder ungefähr 30 kg unreine Sulfosäure ergibt.

Die rote Färbung, die fast immer eintritt, wenn unreine Clevesäuren an der Luft in Gegenwart von Wasser längere Zeit belassen werden, stammt ausschließlich von den sich oxydierenden Hydroxylaminsäuren. Reine Clevesäuren sind luftbeständig und geben auch die gleichen Azofarbstoffe. Es wird oft die Beobachtung gemacht, daß die 1.7-Säure bessere Ausbeuten an Farbstoff ergibt. Das ist ganz richtig, liegt aber nicht an der 1.7-Säure als solcher, sondern daran, daß diese Säure als Natronsalz ausgeschieden wird und daher viel reiner ist, als die als freie Säure erhaltene 1.6-Säure. Nach meinen Erfahrungen gibt eine reine 1.6-Säure in Stärke und Nuance identische Farbstoffe mit jenen der 1.7-Säure. Manchmal beobachtete Farbenunterschiede sind so unbedeutend, daß sie innerhalb der technischen Fehlergrenzen fallen.

Naphtylaminsulfosäuren 1.5 und 1.8.

Formel:



Die Herstellung der Naphtylaminsulfosäuren 1.5 und 1.8 schließt sich eng an jene der Clevesäuren an. Sie gehören zu den am meisten gebrauchten Zwischenprodukten.

Um zur α-Sulfosäure zu gelangen, ist es am günstigsten, die Sulfuration bei einer Temperatur vorzunehmen, die unter dem Schmelzpunkte des Naphtalins liegt (unter 80^{0}).

128 g Naphtalin

260 g H_2SO_4 100 %ig

128 g feinst gemahlenes Naphtalin* werden bei 0° in 260 g Schwefelsäure-Monohydrat rasch eingetragen. Die Sulfuration beginnt momentan, und wenn man die Masse nach dem Eintragen sich selbst überläßt, erstarrt sie plötzlich nach der Ausscheidung der ersten Naphtalinsulfosäurekristalle zementartig. Der Rührer des Laboratoriums ist nicht mehr im stande, das harte Gemisch weiter zu bearbeiten, das Rührwerk steht still. Daher ist es ein guter Trick, die Masse, sowie man das Naphtalin eingetragen hat, mit einer kleinen Menge von fester α-Säure zu impfen. Man stellt diesen Impfstoff dar, indem man eine Probe von Naphtalin mit Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt und die Mischung nachher abkühlt. Dieses Impfen veranlaßt, daß sich die schon gebildete Sulfosäure sofort ausscheidet und nicht erst aus einer übersättigten Lösung auskristallisiert. Die Sulfurationsmischung wird also langsam dicker, und ein plötzliches Festwerden ist nicht mehr zu befürchten.

Die Temperatur steigt selten über 35°, daher ist es nötig, reines Monohydrat zu verwenden, weil sonst ein Teil des Naphtalins nicht angegriffen wird. Trotzdem kommt es vor, daß ein kleiner Teil der Sulfuration entgeht. Man heizt in diesem Falle im Wasserbad auf 60° und rührt so lange, bis das Naphtalin verschwunden ist. Es ist aber nicht leicht, die Sulfuration im Kleinen glatt durchzuführen, und es braucht ziemliche Übung für derartige Operationen. Wenn man prüfen will, wie viel Naphtalin sich im Sulfurationsgemisch befinde, löst man eine kleine Probe davon im Wasser auf. Das unangegriffene Naphtalin scheidet sich sofort auf dem Boden des Reagensglases aus. Im Großen verursacht diese Sulfurierung keinerlei Schwierigkeiten.

103 g HNO_3 60 % = 40° Bé

Für die Nitrierung gilt genau das Gleiche wie für die Darstellung der Clevesäuren. Dagegen ist es unnötig, hier

---

* 96 % der gemahlenen Substanz sollen durch ein Sieb von 400 Maschen pro cm^2 hindurchgehen.

noch einmal Schwefelsäure zuzusetzen, da die ganze Menge schon anfangs eingefüllt wurde. Auch die Reduktion und die Trennung der beiden isomeren Naphtylaminsulfosäuren erfolgt genau wie dort beschrieben. Das Natronsalz der 1.8-Säure ist aber noch schwerer löslich als jenes der 1.7-Säure, so daß die Trennung noch leichter erfolgt. Man erhält auf diese Weise eine 1.8-Säure, die praktisch frei ist von Clevesäuren, abgesehen von kleinen Mengen, welche sich trotz der niedrigen Sulfurierungstemperatur immer bilden.

45 g $MgCO_3$
ca. 320 g $CaCO_3$
300 g Fe
20 cm³ Essigsäure 40 %ig
½ l Wasser

Die Ausbeute an 1.8-Säure beträgt 100 g 100 %ig, Mol. 223; jene an 1.5-Säure, welche man auch durch Fällen mit Schwefelsäure erhält, 40 g 100 %ig, Mol. 223.

Variante: Die Naphtylaminsulfosäuren 1.5 und 1.8 zeichnen sich vor andern Säuren dadurch aus, daß man sie auch in Gegenwart von viel Eisensalzen isolieren kann. Statt zu kalken und die Magnesiumsalze zu reduzieren, kann man auch die mit Wasser verdünnten Nitrosäuren unter gutem Rühren auf Eisenspäne laufen lassen. Bedingung ist nur, daß die Lösung immer kongoneutral bleibe. Sie erhitzt sich dabei auf ca. 80⁰, es scheidet sich aber keine Sulfosäure aus. Erst wenn man die fertig gemischte Reduktionsmasse längere Zeit zum Kochen erwärmt, beobachtet man, daß die violette Färbung allmählich einer grünlichen Platz macht. Unter vorsichtigem Einstreuen von 40 g Eisenpulver erhitzt man so lange zum Kochen, daß sich die Ferrosalze der 1.5- und 1.8-Säuren als weißgraue Kristalle ausscheiden. Diese zersetzt man nach dem Erkalten mit Schwefelsäure so, daß die Reaktion deutlich mineralsauer wird. Man filtriert die freien Sulfosäuren, wäscht das Eisenvitriol gründlich aus und löst den Rückstand in 40 g Magnesit. Die filtrierten Magnesiumsalze geben beim Aussalzen mit 10 % Kochsalz (auf die Flüssigkeitsmenge berechnet) eine außerordenttich reine 1.8-Säure, die vollkommen frei ist von Clevesäure. Das Filtrat des Natronsalzes der 1.8-Säure ergibt beim Ansäuern ebenfalls eine sehr reine 1.5-Säure, da die Clevesäuren hier nur

260 g Fe
40 g Fe
ca. 60 g H_2SO_4 konz.
40 g Magnesit

bis zur Hydroxylaminstufe reduziert und mit dem Eisenvitriol weggewaschen werden.

Technische Bemerkungen. Die Sulfuration des fein gemahlenen Naphtalins muß im Großen etwas anders ausgeführt werden, als im Laboratorium. Erstens ist es nötig, frisch geschleudertes Naphtalin zu verwenden, da die Masse rasch zusammenbackt. Am besten ist es, das Naphtalin am Vorabend einmal durch den Desintegrator zu lassen und dann unmittelbar vor der Sulfuration ein zweites, wenn nötig ein drittes Mal. Das Eintragen in die Schwefelsäure muß möglichst rasch erfolgen. Praktisch ist es, zu diesem Zwecke alles Naphtalin auf einen offenen Kasten aufzuhäufen und dann von diesem aus mit Holzkrücken den Kohlenwasserstoff in das Fülloch einzutragen. Damit keine Klumpen der schneeigen Masse in den Kessel gelangen, legt man ein grobmaschiges Sieb mit Trichteraufsatz auf die Öffnung. Sowie alles Naphtalin eingefüllt ist, wird geimpft und mittelst eines Eisenspatels Naphtalin und Schwefelsäure sofort gemischt. Das Rührwerk ist ein Ankerrührer, wie er in Tafel II abgebildet ist. Trotz der besten Kühlung steigt die Temperatur der breiigen Masse langsam auf 18⁰, um dann plötzlich, infolge der Kristallisationswärme, auf ca. 58⁰ zu steigen. Daher wirkt im Großen die Schwefelsäure viel energischer als im Laboratorium, und es ist nötig, das Monohydrat mit 3 kg Eis auf ca. *98 %* H_2SO_4 zu verdünnen. Das Naphtalin verschwindet in 1½ Stunden vollständig, wenn es fein genug gemahlen war. Die Reduktion erfolgt genau, wie bei der H-Säure angegeben, ebenso die Verdampfung der Reduktionsflüssigkeit.

Wenn man nach der Variante arbeitet, so kann man keine eisernen Reduktionsgefässe verwenden, sondern es ist am einfachsten, *Holzkufen* zu benützen, die sehr lange halten.

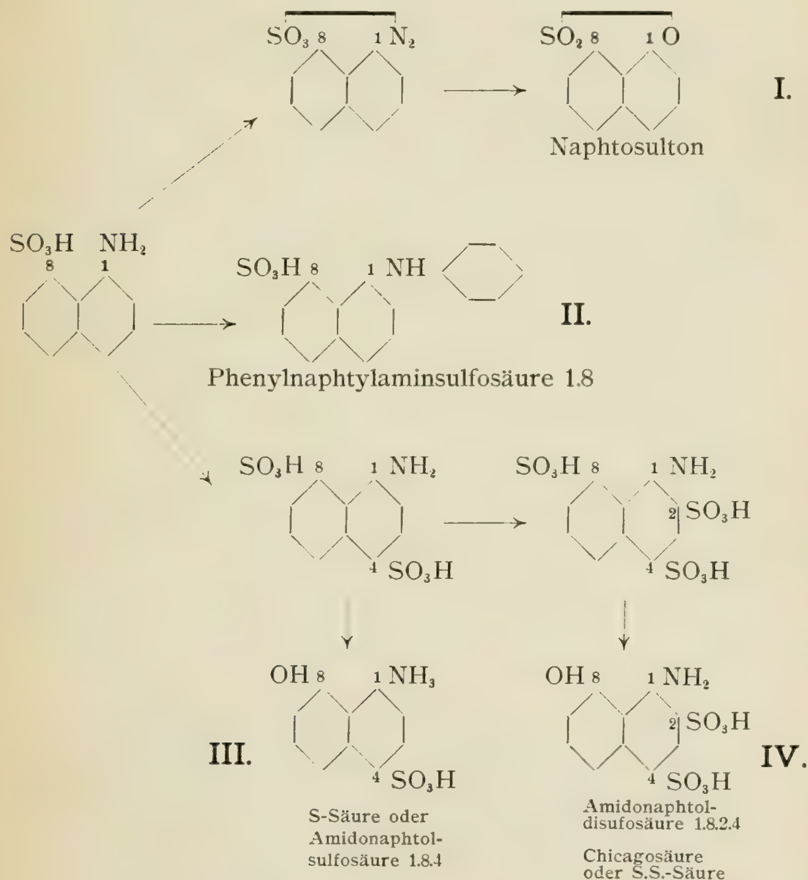
Die Filtration der freien, mit Schwefelsäure gefällten Sulfosäuren wird in der Filterpresse mit Filzfiltern vorgenommen. Je besser man auswäscht, desto leichter erfolgt die Extraktion mittelst Magnesia. Gut ist es aber, den Rückstand mit kochendem Wasser noch zweimal auszukochen, da sonst in dem Magnesia-Eisenschlamm beträchtliche Mengen an Säuren verloren gehen.

Beim Ausfällen der 1.8-Säure als Natronsalz darf man im Großen nicht einfach Kochsalz einstreuen, sondern man läßt eine Kochsalzlösung innert einer Stunde zufließen, da sonst 1.5-Säure niedergerissen wird. Ich halte beide Verfahren für gleichwertig.

* * *

Die Naphtylaminsulfosäure 1.8 wird nicht direkt als solche auf Farbstoffe verarbeitet, sondern zuerst noch in andere Verbindungen übergeführt. Die wichtigsten davon sind das *Naphtosulton,* die *Phenylnaphtylaminsulfosäure 1.8* und die *Amidonaphtolsulfosäuren 1.8.4* und *1.8.2.4.*

Die Bildungsweise wird durch folgendes Schema erläutert:



Die Naphtylaminsulfosäure 1.8 kann in mineralsaurer Lösung mittelst salpetriger Säure (Natriumnitrit) bei 25° in die Diazoverbindung übergeführt werden. Diese gibt in wässeriger Lösung beim Erhitzen auf 55° in quantitativer Ausbeute das *Naphtosulton* (I). Die erhaltene Menge an Sulton ist ein direkter Gradmesser für

die Reinheit der Ausgangssäure. Das Naphtosulton seinerseits wird fast immer in die Naphtosultonsulfosäure verwandelt, die mit Azokomponenten sehr reine und lichtechte Farbstoffe gibt. In den letzten Jahren ist die Bedeutung dieser Farbstoffe stark zurückgegangen.

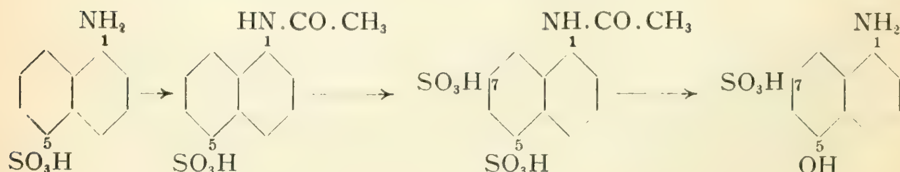
Ferner kann die Naphtylaminsulfosäure 1.8 in die arylierten Produkte verwandelt werden. Man erhält durch Erhitzen der freien Naphtylaminsulfosäure 1.8 mit Anilin die technisch wichtlge *Phenyl-Naphtylaminsulfosäure 1.8* (II).

Man erhitzt einen Teil reine freie Sulfosäure mit der dreifachen Menge Anilin (p-Toluidin) auf 160° im Emaillekessel im Ölbade. Das Wasser, das in der Substanz immer vorhanden ist, wird im Vacuum abdestilliert und nachher unter stetem Rühren 24 Stunden erwärmt. Darauf destilliert man das überschüssige Anilin im Vacuum vorsichtig ab, zersetzt das Anilinsalz der entstandenen phenylierten Säure mittelst der genau berechneten Menge an Natronlauge, destilliert dann das verbleibende Anilin mit Wasserdampf ab und erhält so eine Lösung der gewünschten Phenyl-Naphtylaminsulfosäure, die direkt mit diazotierter H-Säure essigsauer gekuppelt wird. Eine Isolierung ist bei richtiger Arbeit gar nicht nötig. Man erhält das lichtechte *Sulfonsäureblau R* von Bayer.

Wenn man aber die Naphtylaminsulfosäure mit Oleum sulfuriert, entsteht je nach der Stärke der Einwirkung die Di- bezw. die Trisulfosäure des Naphtylamins (bezw. deren Anhydrid, das *Naphtosultam*). Diese beiden Produkte werden mit Kaliumhydroxyd offen bei 200—210° verschmolzen und geben die entsprechenden Amidonaphtolsulfosäuren (III und IV). Beide sind Ausgangsmaterialien für Woll- und Baumwollfarben.

* * *

Die *Naphtylaminsulfosäure 1.5* ist weniger wichtig, so daß ich nur kurz Folgendes erwähnen kann. Sie wird entweder diazotiert und mit Aminen und Naphtolen kombiniert oder auf die *Amidonaphtolsulfosäure 1.5.7* verarbeitet.



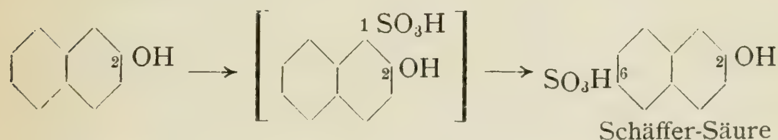
Wie aus dem Formelbilde hervorgeht, ist es nötig, die Naphtylaminsulfosäure 1.5, im Gegensatze zu der 1.8-Säure, vorerst zu azetylieren, da sie sonst von dem Schwefelsäureanhydrid zerstört wird. Derartige *Azetylierungen* spielen in der Farbentechnik eine ziemliche Rolle (siehe *Amidonaphtolrot G*).

Sulfurierung von β-Naphtol.

Die Sulfurierung von β-Naphtol führt je nach der Konzentration und der Temperatur der verwendeten Schwefelsäure zu den verschiedensten Mono- und Polysulfosäuren. Ich will davon nur wenige typische Fälle erörtern, damit sich der Anfänger ein Bild von diesem Zweige der Zwischenproduktfabrikation machen kann.

β-Naphtol sulfuriert sich, wie allgemein bekannt ist, bei niedriger Temperatur mit Schwefelsäure von 66 ⁰ Bé (93 %ig) hauptsächlich in der 6-Stellung. Das heißt, es entsteht zuerst Naphtolsulfosäure 2.1, die sich rasch in die 2.6-Säure (Schäffersäure) umlagert.

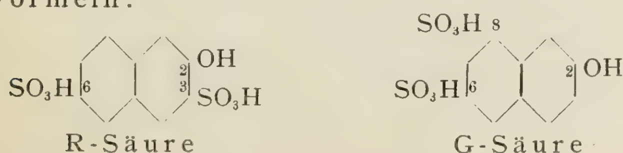
Formeln:



Schäffer-Säure

Daneben entsteht, wenn ein Überschuß von Säure angewendet wird, immer etwas 2.6.8-Säure und 2.3.6-Säure, die wegen ihrer Eigenschaft, mit Diazoniumsalzen rot- bezw. gelbstichige Farbstoffe zu liefern, meistens mit den Gebrauchsnamen R-Säure und G-Säure benannt werden.

Formeln:



Je nachdem man wärmer oder kälter sulfuriert, entsteht mehr R- oder G-Säure. Alle drei der genannten Säuren sind wichtige Ausgangsmaterialien der Azofarbenindustrie. Es ist nun ganz unmöglich, die drei Isomeren einzeln zu erhalten, und man ist daher immer genötigt, sie aus ihrem Gemisch auf das Sorgfältigste abzuscheiden.

Immer, und das ist zu betonen, muß man das zur Verwendung kommende β-Naphtol pulverisieren. Unterläßt man diese elementare Vorsichtsmaßregel, so sulfuriert sich der Teil des Naphtoles, der zuerst in Reaktion tritt, auf Kosten der groben Klumpen, die in der Reaktionsmasse herumschwimmen, und man erhält keine nur einigermaßen gleichmäßigen Resultate. Das Gleiche ist der Fall, wenn man das Reaktionsgemisch einfach stehen läßt und nicht fortwährend rührt. Die Apparatur ist diejenige der β-Naphtalinsulfosäure.

Naphtalinsulfosäure 2.6 und Disulfosäure 2.3.6 (Schäffersäure und R-Säure).

200 g H_2SO_4 100 %ig 142 g β-Naphtol

Man trägt in 200 g Schwefelsäure von 100 % unter Rühren 142 g (1 Mol.) fein pulverisiertes reines β-Naphtol ein. Die Temperatur steigt rasch auf ungefähr 80°, und man beläßt ca. eine Viertelstunde dabei, damit ein homogenes Gemisch entstehen kann. Darauf erhöht man die Temperatur auf 100—110° und rührt fortwährend, bis eine in Wasser gegossene Probe kein β-Naphtol mehr ausscheidet. Dies ist in ca. 3 Stunden der Fall. Dann gießt man das Gemisch in

200 g $CaCO_3$

einen Liter Wasser und neutralisiert mit ca. 200 g Calziumcarbonat. Nun wird dem Gipsbrei eine warme Lösung von Glaubersalz zugesetzt. Eine abfiltrierte klare Probe darf sich auf Zusatz von weiterem Glaubersalz nicht mehr trüben. Dann erst soll man abfiltrieren und den Gips gut auswaschen. (Die Fabriken verwenden hier Abfallglaubersalz von H-Säure oder einer andern Natronschmelze, das sie mit weniger als 1 Fr. pro 100 kg einsetzen können.) Die Natronsalze dampft

man über freier Flamme in einer Porzellanschale auf einen halben Liter ein (Vacuum im Betriebe), und salzt das verhältnismäßig schwerlösliche 2.6-sulfosaure Natron mit so viel Kochsalz aus, daß die Lösung 20 % Kochsalz enthält (in unserm Falle 100 g). Das Schäffersalz scheidet sich im Laufe eines Tages bei gutem Rühren völlig aus. Es wird abfiltriert und mit ganz wenig konzentrierter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässerige Lösung des so gereinigten Schäffersalzes darf nur ganz schwach fluoreszieren. Der Filterkuchen wird unter der Spindelpresse scharf abgepreßt und stellt ein sehr reines Schäffersalz dar, das nur wenig R-Salz enthält. Die Mutterlauge wird mit konzentrierter Schwefelsäure angesäuert und längere Zeit stehen gelassen. Im Laboratorium genügen 10—12 Stunden, im Großen bedarf es einiger Tage, dann erst scheidet sich das saure Natronsalz der R-Säure völlig aus. Es ist außerordentlich leicht löslich, so daß man unter Umständen schon die Mutterlauge direkt mit einer Azokomponente zu einem Farbstoff der Ponceau-Reihe kuppeln kann (mit *meta*-Xylidin z. B. zu Ponceau R.). 100 g Kochsalz

Wenn man mehr R-Säure als Schäffersäure erhalten will, so erhöht man die Menge der Schwefelsäure. Es gelingt dadurch, zuletzt fast ausschließlich 2.3.6-Naphtolsulfosäure zu erhalten.

Ausbeute: ca. 160 g Schäffersalz 100 %
ca. 80 g R-Salz 100 %.

Die Bestimmung von R-Salz neben Schäffersalz ist im analytischen Teile genau beschrieben.

2.3.6- und 2.6.8-Naphtoldisulfosäure (R-Salz und G-Salz).

Das G-Salz ist seit langer Zeit das viel wichtigere Produkt geworden als das R-Salz. Dies kommt daher, daß diese Säure das Ausgangsmaterial zu der Amidonaphtolsulfosäure 2.8.6 (Gamma-Säure) ist, die in steigendem Maße zu der Darstellung einer sehr großen Anzahl von Woll- und Baumwollfarbstoffen dient. Die Herstellung dieses Produktes ist nicht ganz einfach, daher haben

sich die verschiedenen deutschen Fabriken, welche γ-Säure fabrizieren, zu einer Konvention zusammengetan, welche sich verpflichtete, an Outsiders die γ-Säure nicht unter einem gewissen Preise abzugeben. Dieser war vor dem Kriege rund 4 Fr.

Man kann die Naphtolsulfosäure 2.6.8 leicht in die entsprechende Amidonaphtalinsulfosäure verwandeln und so die Amido-G-Säure erhalten. Diese gibt mit Natronlauge verschmolzen in guter Ausbeute die γ-Säure. Statt von der Naphtoldisulfosäure kann man aber ebensogut von der Naphtylaminsulfosäure ausgehen, die man durch direkte Sulfurierung des β-Naphtylamins erhält. Ein kurzes Schema auf Seite 46 erläutert diese verschiedenen Reaktionen besser als alle Worte. Dort ist auch die Darstellung der isomeren β-Naphtylaminsulfosäuren und deren Alkalischmelze eingehend beschrieben.

Da man bei niedriger Temperatur mehr G-Säure als R-Säure erhält, darf man bei der Sulfuration auf Naphtoldisulfosäure G nicht über 30—35^0 gehen und muß deshalb einen etwas größeren Überschuß an Schwefelsäure verwenden. Wieder ist es nötig, das Naphtol fein zu pulverisieren. Man trägt es langsam in die dreifache Menge Schwefelsäure Monohydrat ein. Durch sorgfältiges Kühlen hält man die Temperatur möglichst tief. Es ist nicht zu übersehen, daß man an dem Thermometer sehr wohl zum Beispiel 20^0 ablesen kann, daß aber an der Stelle, wo das β-Naphtol in die Säure fällt, Überhitzungen dennoch eintreten können. (Ganz besonders ist das im Großen der Fall, wo man beispielsweise zum Eintragen von 284 kg Naphtol mindestens 5 Stunden rechnen muß. Kühlung durch zirkulierende Sole ist weitaus am besten.)

142 g β-Naphtol

420 g H_2SO_4 100 %ig

Die Sulfuration dauert im Gegensatz zu derjenigen auf R-Säure nicht nur einige Stunden, sondern oft 2—4 Tage. Man muß so lange rühren, bis eine Probe, die mit ganz wenig Wasser verdünnt wird, gar keine Fällung mehr ergibt. Ist das innert zwei Tagen nicht der Fall, so gibt man am besten noch etwas Monohydrat zu, oder sehr vorsichtig wenig rauchende Schwefelsäure von höchstens 15 % SO_3-Gehalt. Die Sulfuration ist dann in kurzer Zeit fertig (2—3 Stunden).

Die Sulfurationsmasse wird in einen Liter Wasser gegossen und mit Kalk oder Kreide versetzt, wie beim R-Salz angegeben ist. Die Kalksalze setzt man aber nicht mittelst eines Natronsalzes um, sondern man fügt ihrer Lösung entweder Pottasche bei, bis alles Kalzium als Kreide gefällt ist, oder noch billiger, man versetzt mit technischem Kaliumsulfat von 90 % Reingehalt. Die so erhaltene, filtrierte Lösung der Kaliumsalze wird im Laboratorium über freier Flamme auf 400 cm^3 eingedampft (für 1 g Mol.). Darauf versetzt man mit gerade so viel Salzsäure, daß starke mineralsaure Reaktion eintritt. Man braucht ca. 100 g. Beim Erkalten scheidet sich das saure Kaliumsalz der Naphtolsulfosäure 2.6.8 in vollständig reiner Form aus. Nach mindestens eintägigem Stehen (im Großen 1—2 Tage) wird abfiltriert, mit etwas 10 %iger Chlorkaliumlösung gewaschen und das Salz scharf gepreßt. Schwingen ist das beste Mittel, um möglichst viel Mutterlauge herauszubekommen. Die Mutterlauge, die alles R-Salz enthält, wird mit 150 g Kochsalz ausgesalzen oder auch direkt auf Farbstoff verarbeitet.

1 l Wasser
420 g $CaCO_3$
ca. 100 g K_2CO_3 techn.
ca. 100 g HCl
150 g NaCl

Ausbeute aus 142 g β-Naphtol:

ca. 160 g G-Salz (saures Kaliumsalz, Mol. 341)
ca. 145 g R-Salz (Mol. 341).

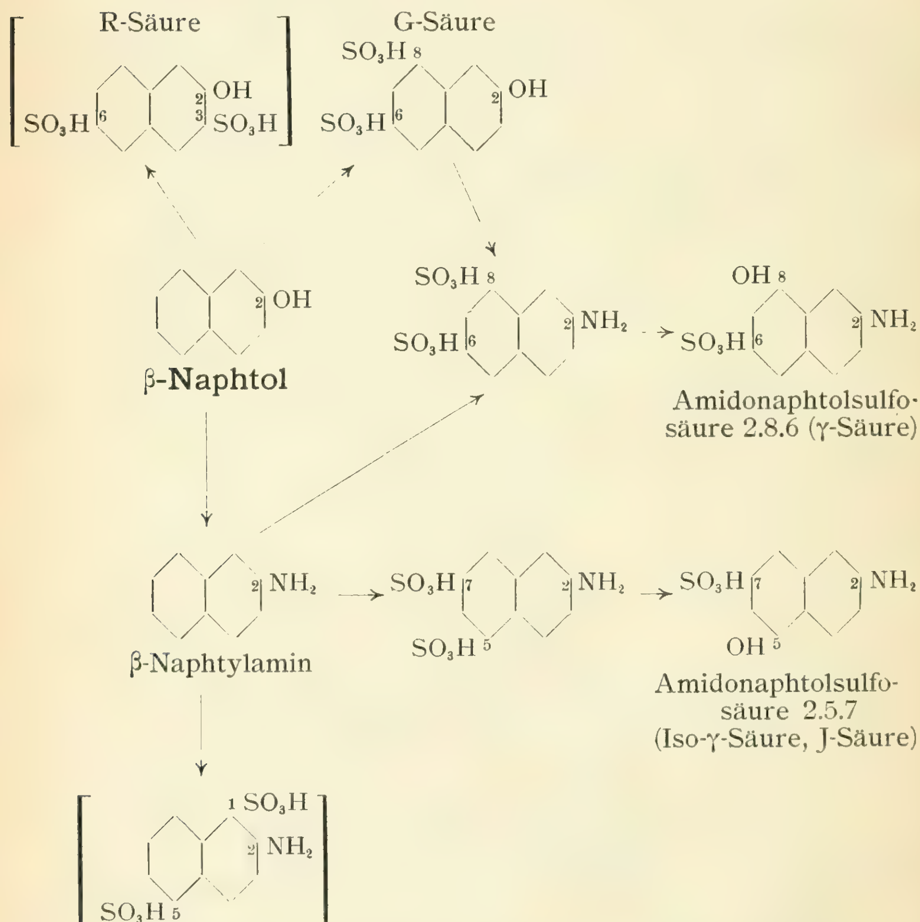
Amidonaphtolsulfosäure 2.6.8 und 2.5.7 (γ-Säure und J-Säure) aus β-Naphtylamin.

Man stellt die γ-Säure immer aus β-Naphtol dar und zwar nach zwei verschiedenen Verfahren. Entweder verwandelt man das sogenannte G-Salz (siehe Seite 43) durch Erhitzen auf 240° mit 20 % Ammoniak* in das Amido-G-Salz und verschmilzt dieses auf γ-Säure. Das andere Verfahren besteht darin, daß das β-Naphtol zuerst in das β-Naphtylamin umgewandelt wird (s. d.) und diese Base mit rauchender Schwefelsäure in die verschiedenen

* Druck gegen 50 Atmosphären!

isomeren Disulfosäuren des β-Naphtylamins übergeführt wird. Die Trennung dieser Säuren ist im Nachfolgenden eingehend beschrieben, sowie die Schmelze der reinen Amido-di-Sulfosäuren. Ein Schema erläutert das Gesagte.

Formeln:



β-*Naphtylamindisulfosäuren:* Wie aus dem Schema hervorgeht, erhält man immer mindestens drei Isomere bei der Sulfuration des β-Naphtylamins. Die Trennung ist nicht leicht und gelingt im

Laboratorium nur unter sehr genau einzuhaltenden Bedingungen. Im Großen ist sie leichter zu bewerkstelligen, da man bei großen Mengen die fraktionierte Kristallisation besser überwachen kann.

Wir gehen von vollständig trockenem β-Naphtylaminsulfat aus, wie es durch Fällen des salzsauren Salzes bei der Darstellung des β-Naphtylamins erhalten wird (s. d.). Die quantitative Bestimmung des schwer löslichen schwefelsauren Salzes erfolgt in der Weise, daß man eine gewogene Probe in konzentrierter Schwefelsäuse bei 60⁰ löst, die klare Lösung in Wasser gießt und mit 1 cm³ Salzsäure versetzt. Ohne Salszsäurezusatz ist es fast unmöglich, die Substanz zu diazotieren. Ein richtig dargestelltes schwefelsaures β-Naphtylamin ist ca. 97 %ig.

Man trägt 192 g (= 1 g Mol.) schwefelsaures Salz, das man sehr fein verteilt und mit 1 g calzinierter Soda innig verreibt, in 560 g Schwefelsäure Monohydrat bei einer Temperatur von 30—60⁰ ein. Dann erhitzt man so lange auf 65⁰, bis sich eine Probe in Sodalösung klar auflöst. Dies dauert ca. eine Stunde, das ganze Eintragen bis zur vollkommenen Sulfuration ca. drei Stunden. 192 g Naphtylaminsulfat 560 g H_2SO_4 100 %ig

Es ist nun schon vorgeschlagen worden, die entstandenen Monosulfosäuren als Natronsalze durch Kalken, Behandeln mit Soda und durch Eindampfen zu isolieren und die trockenen Salze durch Extraktion mit 95 %igem Alkohol zu trennen. Diese Methode wird tatsächlich ausgeübt und ist durchaus empfehlenswert, wenn man die 2.5-Säure rein erhalten will*. Handelt es sich aber um die Gewinnung der Disulfosäuren, so ist diese immerhin teure Trennung unnötig. Man sulfuriert einfach weiter.

Das Gemisch der isomeren Monosulfosäuren wird unter stetem Rühren auf 40⁰ abgekühlt und vorsichtig innert zwei Stunden mit 500 g Oleum von 66 % SO_3 versetzt; die Temperatur soll 55⁰ nicht übersteigen. Man sulfuriert nun so lange, bis sich eine kleine Probe in wenig Eiswasser vollkommen glatt und ohne nachherige Trübung auflöst. Es ist dies absolut nötig, wenn die spätere Trennung des Gemisches 500 g Oleum 66 % SO_3

* Das Natriumsalz der 2.5-Säure ist in 95 %igem Alkohol leicht löslich, jenes der 2.8- und der 2.7-Säure dagegen schwer. S. a. D.R.P. 39925 und 29084.

gelingen soll. Wenn die Sulfuration so weit gediehen ist, darf man sie immer noch nicht unterbrechen, sondern muß sie noch mehrere Stunden bei 55—65⁰ weitergehen lassen, denn es hat sich gezeigt, daß nur dann der Erfolg sicher ist. Nur wenn das Sulfurationsgemisch wirklich vollständig durchsulfuriert ist, gelingt die Trennung. Auch darf man nicht zu starkes Oleum verwenden, da sonst zu viel Substanz zerstört wird, und bei der Sulfuration nicht über 65⁰ gehen. Eine derartige Operation dauert zwei Tage und darf nicht überhastet werden. Man gießt das Sulfurationsgemisch, das noch freies SO_3 enthält, in sehr dünnem Strahle und unter gutem Rühren innert 5 Minuten in eine Mischung
950 cm³ H_2O von 950 cm³ Wasser und gleich viel Eis. Man verfolgt die
ca. 1 kg Eis Temperatur des Gemisches, das sich sehr stark erwärmt, genau mit dem Thermometer und reguliert das Tempo derartig, daß das Volumen am Schlusse genau 2600 cm³ und die Temperatur 60⁰ beträgt. Bei einiger Übung gelingt dies ganz leicht.

Der Grund, weshalb diese oder ähnliche Zahlen so genau beobachtet werden müssen, liegt in Folgendem: Geht man zu hoch, so zersetzt sich die Naphtylamindisulfosäure 2.1.5 und spaltet eine Sulfogruppe ab. Die 2.5-Säure fällt aus und reißt andere Säuren mit sich nieder. Ist die Temperatur zu tief, so fällt die Naphtylamindisulfosäure 2.5.7 aus, was ebenfalls unerwünscht ist.

Man läßt nun das Gemisch sich unter stetem Rühren auf 40⁰ abkühlen. Das Gefäß, das nicht springen darf, stellt man in warmes Wasser. Innert 5 Stunden scheidet sich nun das Hydrat der Naphtylamindisulfosäure 2.6.8 vollständig rein aus, während alle andern Sulfosäuren in Lösung bleiben. Man filtriert durch ein gutes doppeltes Papierfilter auf einer möglichst großen Nutsche rasch ab, damit sich die Lösung nicht zu rasch abkühle. Den Preßkuchen, der eine Schwefelsäure von ca. 35 % enthält, wird unter der Spindelpresse gut abgepreßt und das ablaufende Filtrat mit dem andern

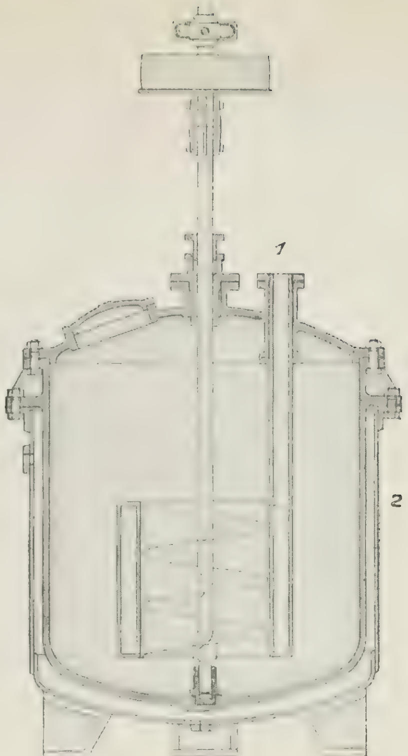


Abbildung 10

Nitrierkessel mit Schraubenrührer und Außen- und Innenkühlung (Maßstab 1:30).

1 Zulaufrohr für das Wasser der Innenkühlung,
2 Heiz- und Kühlmantel.

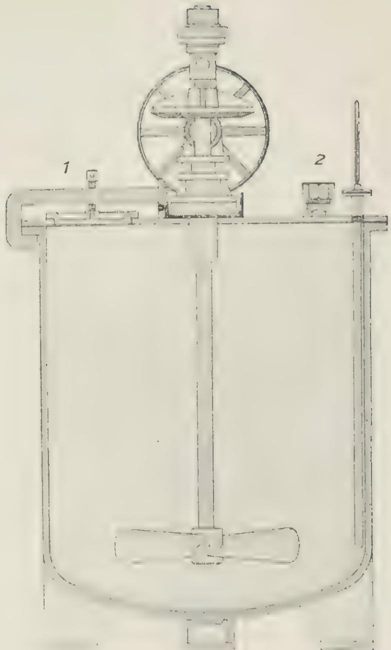


Abbildung 11

Reduktionskessel mit Schraubenrührer (Maßstab 1:30).

1 Fülloch mit Bügelverschluß,
2 Abdrückstutzen für Abdrückrohr.

Filtrate vereinigt. *Preßkuchen I* (ca. 200 g). Im Verlaufe eines weiteren Tages scheidet sich bei 15⁰ aus der Lösung vollkommen reine Naphtylamindisulfosäure 2.5.7 aus, die wieder abfiltriert und gepreßt wird. *Preßkuchen II* (ca. 70 g). Das Filtrat dieser zweiten Fällung wird mit Kreide, wie es bei der H Säure angegeben wurde (S. 20/21), genau neutralisiert, mit der nötigen Menge Soda das Natriumsalz dargestellt und das Filtrat auf 750 cm³ eingedampft. Bei mehrtägigem Stehen scheidet sich das schwerlösliche Natriumsalz der Naphtylamindisulfosäure 2.1.5 aus, das abfiltriert und getrocknet wird. *Preßkuchen III* (ca. 70 g Trockensubstanz). Die von dem 2.1.5-Salz getrennte Lösung wird nun weiter auf ½ Liter eingedampft und dann mit 25 cm³ Salzsäure angesäuert. Es fällt noch einmal eine fast reine Naphtylamindisulfosäure 2.5.7 aus. *Preßkuchen IV* (ca. 45 g). ca. 25 cm³ HCl 30 %ig

Den Preßkuchen I (ca. 200 g Trockensubstanz) löst man in 700 cm³ Wasser bei 100⁰ und versetzt mit 70 g Salz. Das Mononatriumsalz der reinen Naphtylamindisulfosäure 2.6.8 scheidet sich so massenhaft aus, daß der Inhalt des Fällungsgefässes fest wird. Man zerdrückt den Kuchen, filtriert nach 12 Stunden und preßt kräftig ab. Die *trockene Substanz wiegt ca. 145 g und titriert rund 29 g Nitrit.* Genau gleich verfährt man mit den Preßkuchen II und IV, die man je in dem fünffachen Gewicht Wasser kochend löst und mit dem halben Gewichte an Kochsalz ausfällt. *Ausbeute zusammen ca. 100 g oder 21 Nitrit.* 700 cm³ H_2O 70 g NaCl

Die *2.1.5-Säure titriert ca. 3.5* Nitrit und ist stark mit Salzen verunreinigt. Die verschiedenen Mutterlaugen werden gesondert aufbewahrt, sie können im Laboratorium nicht fraktionniert werden und titrieren ca. 11 Nitrit.

Die reinen Sulfosäuren zeichnen sich durch eine sehr charakteristische *Fluoreszenz* aus, welche aber nur bei sehr reinen Produkten scharf auftritt, da die Fluoreszenz der 2.6.8-Säure sie sonst verdeckt. Die *2.6.8-Naphtylamindisulfosäure* fluoresziert *blau,* die *2.5.7-Säure grün* und die *2.1.5-*

Säure rot. Ferner zeigen die 2.6.8- und die 2.5.7-Säure gegen eine essigsaure Diazonium-Nitranilinlösung ein verschiedenes Verhalten. Die 2.6.8-Säure gibt damit in verdünnter Lösung nur eine ganz schwache Gelbfärbung, herrührend von einer Diazoamidoverbindung; die 2.5.7-Säure bildet dagegen sofort einen richtigen roten Azofarbstoff. Es ist also möglich, aus der Intensität der Färbungen einen Schluß auf die Reinheit der Produkte zu ziehen. Auch kuppelt die diazotierte 2.6.8-Säure mit R-Salz rot und gibt einen sehr schwer löslichen Azofarbstoff, der selbst in sehr großer Verdünnung sofort ausfällt und sich beim Kochen mit roter Farbe löst. Die 2.5.7-Säure gibt einen orangeroten Farbstoff, der sehr leicht löslich ist.

Technische Bemerkungen: Der Zusatz von Soda zu der zu sulfurierenden Substanz erfolgt einzig zu dem Zwecke, zu verhindern, daß sich bei der Mischung mit Schwefelsäure Klumpen bilden. Durch die entweichende Kohlensäure wird das Gemisch aufgelockert. Es genügen sehr kleine Mengen an Soda. Man verfährt in der Technik ferner häufig etwas anders, als oben angegeben. Statt mit Monohydrat zu sulfurieren, wird meistens das Sulfat oder auch die freie β-Naphtylaminbase direkt in Oleum von 40 % eingetragen. Auch kommt man mit weniger Monohydrat als Verdünnungsmittel aus; die Gründe hiefür sind die gleichen, wie früher angegeben (s. S. 15). Die Trennung der verschiedenen Sulfosäuren ist bei richtig geleitetem Betriebe verhältnismäßig leicht, da sich bei großen Mengen die einzelnen Säuren besser trennen als im Laboratorium. Man filtriert meistens durch hölzerne Filterpressen, die sogen. Nitro-Filter haben (s. d.). Die gereinigten Säuren bezw. deren saure Salze können vorteilhaft zentrifugiert werden. Die verschiedenen Mutterlaugen, die ein für Laboratoriumsverhältnisse unentwirrbares Gemisch darstellen, werden je nach dem Reinheitsgrade getrennt oder zusammen verarbeitet. Sie werden zu diesem Ende mit Soda vollkommen neutralisiert und auf Salz verkocht. Das heißt, man verdampft so lange im Mehrfachverdampfer im Vacuum, bis das schwer lösliche Kochsalz als Bodenkörper ausfällt. Dieses wird immer zentrifugiert und die Mutterlaugen gehen in den Betrieb zurück. Es zeigt sich auch, daß bei der Disulfurierung immer ein gewisser Teil an bestimmbarem Nitrit verschwindet. Teils ist dies auf direkte Verbrennung der

Substanz zurückzuführen, teils bilden sich sehr leicht lösliche Sulfone oder auch Sulfamide, die sich durch ihre gelbe Farbe leicht bemerkbar machen.

Die 2.5.7- und die 2.6.8-Säure werden auf die entsprechenden Amidonaphtolsulfosäuren mit Ätznatron verschmolzen, selten weitersulfuriert. Die 2.1.5-Säure dagegen verarbeitet man entweder direkt auf lichtechte Azofarbstoffe vom Typus des Litholrotes, oder auch wird sie noch einmal sulfuriert und dann auf die Amidonaphtoldisulfosäure 2.5.1.7 verschmolzen.

Die *Gesamtausbeute* an bestimmbaren Naphtylamindisulfosäuren ist recht befriedigend. Man erhält rund folgende Mengen aus einem Molekül β-Naphtylamin oder einer entsprechenden Menge von β-Naphtylaminsulfat:

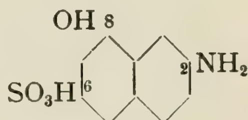
1 Molekül = 69 g Natriumnitrit ergeben ca.:

29	*Nitrit*	*2.6.8-Naphtylamindisulfosäure*
20	«	*2.5.7-* « « « (zwei verschiedene Fraktionen)
3,5	«	*2.1.5-* « « «
11	«	*.... Restsäuren = Gemisch der verschiedenen Isomeren*

Summa = 63,5 Nitrit bestimmbare Disulfosäuren = 92 %/0 der Theorie. Ca. 3,5 Nitrit entziehen sich der analytischen Bestimmung.

Amidonaphtolsulfosäure 2.6.8

(γ-Säure). Mol. 239.



Die Schmelze der reinen Naphtylamindisulfosäuren bietet gar keine Schwierigkeiten, Bedingung ist nur, daß sie möglichst salzfrei zur Verarbeitung komme (siehe S. 29). Man erhitzt 35 g Nitrit reine trockene (oder die entsprechende Menge feuchte Ware) Naphtylamindisulfosäure 2.6.8 mit 220 g Natriumhydroxyd (chloratfrei) und 120 g Wasser im Rührautoklaven während 7 Stunden auf 205—210°. Der Druck steigt auf 14 Atmosphären. Nach dem Erkalten und Ablassen

35 g Nitrit
2.8.6-Naphtylamindisulfosäure ca. 180 g
220 g NaOH
120 g H_2O

des Überdruckes verdünnt man den Autoklaveninhalt mit Wasser auf 1 Liter (die Schmelze soll nicht stark nach Ammoniak riechen) und säuert mit konzentrierter Schwefel-

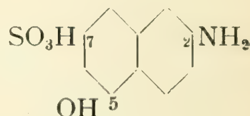
250 g H_2SO_4 konz.

säure deutlich mineralsauer an. Verbrauch ca. 250 g konz. Schwefelsäure. Nach einigen Stunden filtriert man ab und wäscht gut mit kaltem Wasser aus. Die γ-Säure ist sehr schwer löslich in Wasser. Man preßt und trocknet bei 100⁰.

Ausbeute: Aus 35 Nitrit ca. 105 g (= 95 g 100 %ige) reine γ-Säure oder rund 80 % der Theorie. Die Bestimmung der γ-Säure erfolgt durch Kuppeln der verdünnten, stark alkalischen Lösung mit Normal-Diazoniumphenyl, und parallel dazu durch Diazotieren in sehr verdünnter mineralsaurer Lösung (siehe auch allgemeine Angaben über derartige Bestimmungen im analytischen Teile). Die Zahl, die man mit Anilin und mit Nitrit erhält, soll, wie bei der H-Säure, auf einen Prozent genau übereinstimmen. Hat man zu niedrig geschmolzen, dann ist die Nitritzahl höher als die Kupplungszahl. Die γ-Säure soll mindestens 91 %ig sein.

Amidonaphtolsulfosäure 2.5.7

(J-Säure, iso-γ-Säure). Mol. 239.

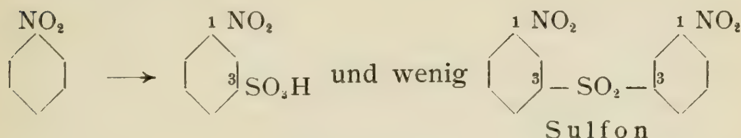


35 g Nitrit
2.5.7-Naphtylamindisulfosäure = circa 180 g
220 g NaOH
160 g H_2O

Man verfährt genau gleich, wie bei der γ-Säure angegeben, nur nimmt man vorteilhaft etwas mehr Wasser zur Schmelze, nämlich statt 120 g deren 160. Die Schmelztemperatur ist ein wenig tiefer, nämlich 200—205⁰ während 7 Stunden. *Die Ausbeute entspricht derjenigen der γ-Säure, also rund 95 g 100 %ige Amidonaphtolsulfosäure 2.5.7 (= ca. 105 g à 92 % = rund 82 % der Theorie).* Die Ausbeute an 2.5.7-Säure ist eher besser als jene der γ-Säure.

Nitrobenzolsulfosäure und Metanilsäure aus Nitrobenzol.

Formulierung:



In einem Kessel aus Gußeisen, wie er zur Sulfuration der Naphtalinsulfosäure verwendet wird, läßt man 1 Molekül Nitrobenzol vorsichtig in die dreifache Menge Oleum von 25 % SO_3 bei 70° einlaufen. Die Mischung erwärmt sich rasch auf 100—110°, darf aber nicht heißer werden, da sonst plötzlich Verkohlung eintreten kann. Wenn alles eingetragen ist, erwärmt man noch so lange auf 110—115°, bis eine kleine Probe in Wasser gegossen keine Spur von Nitrobenzolgeruch mehr zeigt. Sollte die vollkommene Sulfurierung nicht innert einer halben Stunde nach dem Mischen eingetreten sein, so fehlt es an SO_3. Man gibt daher noch einmal tropfenweise 50 g Oleum zu und wenn nötig nach einer halben Stunde wieder so viel. Wenn aber das Oleum wirklich 25 % SO_3 enthalten hat, sollte ein weiterer Zusatz über die dreifache Menge an Nitrobenzol nicht notwendig sein. Dann läßt man erkalten und gießt die Mischung auf 500 g Eis unter gutem mechanischem Rühren. Die Nitrobenzolsulfosäure geht bis auf eine kleine Menge Sulfon in Lösung.

123 g Nitrobenzol

375 g Oleum 25 %ig

500 g Eis

200 g NaCl

Die Aufarbeitung der Säure kann auf verschiedene Art erfolgen, so z. B. wie für die H-Säure auf S. 20—25 angegeben. Wir ziehen aber vor, die Sulfosäure auszusalzen, denn das Natronsalz derselben ist in gesättigter Kochsalzlösung praktisch unlöslich. Unter fortwährendem mechanischem Rühren streut man 200 g Kochsalz in kleinen Portionen ein. Das Natronsalz der Nitrobenzolsulfosäure scheidet sich als dicker Brei aus, und man muß längere Zeit rühren, damit die Masse

wieder dünnflüssig wird. Nach ca. 10 Stunden filtriert man auf einer großen Nutsche durch Papier und preßt das Salz unter der Spindelpresse in Baumwollstoff mehrere Stunden kräftig aus. Das Natronsalz ist technisch so ohne weiteres verwendbar, durch umkristallisieren aus Wasser wird es rein erhalten.

250 g Eisenpulver

400 cm^3 H_2O

ca. 100 g HCl 30 %

eventuell 100 g NaCl

Die Reduktion erfolgt genau gleich, wie es bei der H-Säure angegeben wurde, mit dem einzigen Unterschiede, daß man das Eisen nicht anzuätzen braucht, da die freie Mineralsäure des Preßkuchens zur Einleitung der Reaktion genügt. Die Reduktionsbrühe wird, wie schon auf S. 24—25 angegeben, neutralisiert und filtriert. Durch Verdampfen auf 600 cm^3 und Ansäuern der Lösung mit Salzsäure bis zur Kongoacidität wird die Metanilsäure als feinkristallisierter Niederschlag ausgefällt. Viele Fabriken ziehen es vor, die konzentrierte Lösung direkt zu verwenden, da die Metanilsäure sehr leicht löslich ist und durch Abscheiden immer 10—15 % verloren gehen. Dieser Verlust wird aber durch höhere Farbstoffausbeute wieder ausgeglichen. Die Bestimmung der *Ausbeute* erfolgt durch einfaches Titrieren der mineralsauren Lösung mit Natriumnitrit; *sie beträgt gegen 90 % = ca. 140 g 100 %ig.*

Analoge Sulfurationen. Genau gleich sulfuriert man: p-Nitrochlorbenzol, p-Nitrotoluol, o-Nitrochlorbenzol, Chlorbenzole u. a. m. Dagegen ist es nicht möglich, Dinitrokörper auf diese Weise zu sulfurieren. Dinitrochlorbenzol zersetzt sich bei der Behandlung mit rauchender Schwefelsäure explosionsartig, ebenso die Dinitrotoluole. Will man z. B. Dinitrochlorbenzolsulfosäure darstellen, so geht man vom p-Nitrochlorbenzol aus. Dieses wird wie eben angegeben sulfuriert und die Sulfosäure erst dann mit Mischsäure (50 % H_2SO_4 + 50 % HNO_3) bei niedriger Temperatur in Dinitrochlorbenzolsulfosäure übergeführt. Sie hat technisch keine Bedeutung. Dinitronaphtaline werden durch Oleum in Naphtazarin übergeführt.

Technische Bemerkung: Derartige Sulfurationen werden im Großen in Kesseln mit Dampfmantel ausgeführt, in die man je nach Wunsch Kühlwasser oder Heizdampf einströmen läßt. Die

Substanzen erhitzen sich oft sehr stark, so daß man vorsichtig arbeiten muß, weil sonst gefährliche Überhitzungen, ja sogar Explosionen eintreten können. Das Aussalzen nimmt man in Holzkufen vor, das Pressen des Niederschlages erfolgt in Filterpressen und nachträglichem hydraulischem Pressen in Haartüchern bei 250 Atmosphären. Reduktion, Verdampfen und Aufarbeitung wird wie schon angegeben ausgeführt.

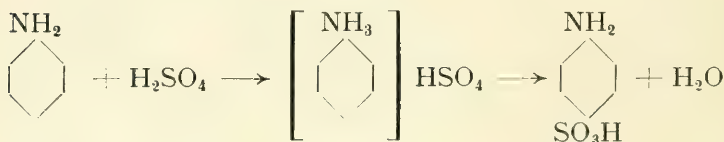
Sulfanilsäure.

(Der Backprozeß.)

Wir haben bis jetzt nur Sulfurationen kennen gelernt, bei denen die Flüssigkeit durch Rührer bewegt wurde. Es gibt nun aber eine Art der Sulfurierung, die von einer ganz anderen Voraussetzung ausgeht. Gewisse Substanzen sulfurieren sich nämlich auch, wenn man deren saure Sulfate auf höhere Temperatur erhitzt. Es kommen natürlich nur Basen in Betracht und zwar in erster Linie das Anilin, dann das Benzidin, sowie kompliziertere Basen, z. B. Dehydrothiotoluidinderivate, bei denen die Sulfurierung nach dieser Methode zu anderen Isomeren führt als mit flüssiger Säure. Diese Reaktion wird meistens als *Backen* bezeichnet, da man die sauren Sulfate auf Blechen, ähnlich den Kuchenblechen, auf höhere Temperatur erhitzt. Es genügt, die trockenen sauren Sulfate in dünner Schicht während 5—10 Stunden auf 170—210^0 zu erhitzen, um fast quantitative Ausbeuten der gewünschten Sulfosäuren zu erhalten. Die günstigste Temperatur muß erst jeweils festgestellt werden. Ferner verkohlen viele der Basen, wie Benzidin, Toluidine u. a. m. sehr leicht, wenn man einen Überschuß von Schwefelsäure verwendet, ganz besonders in Gegenwart von Luft. Daneben können sich Sulfone und Disulfosäuren bilden. Man nimmt in modernen Betrieben daher diese Erhitzung immer im Vacuum vor, wodurch die Sulfurierung nicht nur glatter,

sondern auch rascher verläuft. Die Öfen, welche man zu dieser Reaktion benützt, werden entweder direkt mit Feuer geheizt oder besser mit heißem Dampf. Auch elektrisch kann man die gewünschte Temperatur erreichen, was den Vorteil der leichten Regulierbarkeit hat und zugleich bedingt, daß man keine starkgebauten Dampfplatten benötigt.

Formulierung:



Sulfanilsäure. Man mischt in einer Eisenschale ein
105 g H_2SO_4 66° Bé Molekül (= 105 g) Schwefelsäure 66° Bé und ein Molekül
93 g Anilin Anilin (= 93 g). Die Base wird in das Gefäß gebracht und die Schwefelsäure in dünnem Strahle unter gutem Rühren zugegeben. In der Technik wird in einem eisernen Kessel gearbeitet und auch von Hand mit einer eisernen Krücke durchgerührt. Der entstehende dicke Brei wird sofort in noch heißem Zustande auf ein Blech aus Eisen (15 × 15 cm) mit gebogenem Rande (2 cm) gestrichen. Die Schicht sei ungefähr 1 cm dick, im Großen gut 8 cm. Die Masse wird nun im Trockenschrank, mindestens 5 cm von der Heizfläche entfernt, über dem Bunsenbrenner mit Pilzaufsatz während 8 Stunden bei einer Lufttemperatur von 190° erwärmt. Dann nimmt man den Kuchen aus dem Ofen und klopft die fertige Sulfanilsäure aus dem Bleche heraus. Sie ist ca. 90%ig und hellgrau. Neben Sulfanilsäure enthält sie noch rund 3% unverändertes Anilin, neben wenig Kohle. Für viele Zwecke kann man diese Rohsulfanilsäure direkt verwenden, indem man sie in so viel Soda löst, daß Lakmus sehr stark gebläut wird;
60 g Na_2CO_3 in unserem Falle ca. 60 g Soda und 500 cm³ Wasser. Dann
500 g H_2O erhitzt man so lange zum Kochen, unter Ersatz des verdampfenden Wassers, bis die Wasserdämpfe das leicht flüch-

tige Anilin weggeführt haben. Darauf filtriert man durch ein Baumwollfilter und hat in der Lösung eine Sulfanilsäure, die den meisten Anforderungen der Technik ohne weiteres entspricht. Um aus der Lösung reine Sulfanilsäure zu gewinnen, kann man sie mit Schwefelsäure ansäuern, bis sie stark auf Kongopapier reagiert. Die Sulfanilsäure fällt in großer Reinheit aus, genügt aber noch nicht für analytische Zwecke (siehe darüber im analytischen Teil). ca. 55 g H_2SO_4 66° Bé

Die Ausbeute an roher Substanz beträgt rund 175 g, an gereinigter umgefällter Ware ca. 140 g.

Ähnlich stellt man nach dem Backverfahren die Naphthionsäure dar (Naphtylaminsulfosäure 1.4). Die Sulfuration und Aufarbeitung verläuft hier aber nicht so glatt. Immer bleiben 5—10 % des Naphtylamins unverändert, welches man aber nicht wie bei der Sulfanilsäure einfach mit Wasser wegkochen kann. Auch kann man die unveränderte Base nicht durch Filtration des Natronsalzes der Naphthionsäure entfernen, weil sich die Base in der Salzlösung emulgiert und durch alle Filter hindurchgeht. Man ist vielmehr gezwungen, die rohe Säure in Alkali zu lösen und die alkalische Lösung mit Benzol im Extraktionsapparate von Naphtylamin zu befreien. Ferner entsteht neben der 1.4-Säure immer eine gewisse Menge (3—7 %) 1.5-Säure (s. d.). Diese sogenannte Laurent'sche Säure kann nur durch Auskristallisieren des Naphthionates entfernt werden, weshalb die Naphthionsäure immer als Natriumsalz (Naphthionat) gehandelt wird.

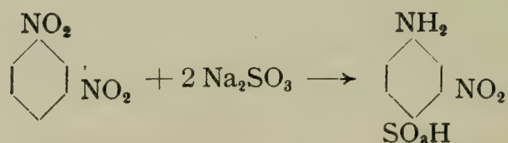
Sulfurationen anderer Art.

Neben der Sulfuration mit Schwefelsäure spielen noch andere Sulfurationsmittel eine, wenn auch nicht sehr bedeutende Rolle in der Farbentechnik. Ich will die Sulfuration mittelst Chlorsulfonsäure hier nicht erörtern, da sie nur für ganz spezielle Fälle zur Verwendung kommt. Es sei an die Darstellung der Sulfochloride der Toluolsulfosäuren erinnert, die man in den gleichen Apparaten vornehmen kann, wie wir sie schon für andere Sulfurationen beschrieben haben.

Neben der Sulfuration zwecks Darstellung von Sulfochloriden wird die Chlorsulfonsäure noch zur Sulfuration gewisser Azofarbstoffe gebraucht, da sie ein sehr mildes, nicht oxydierendes Sulfurationsmittel darstellt. Dagegen kann sie nicht verwendet werden, wenn es sich um die Sulfuration von Basen handelt; Amidogruppen erschweren den Eintritt bei niedriger Temperatur, so daß es vorteilhafter ist, Schwefelsäure oder Oleum zu verwenden. Hydroxylierte Körper geben ferner nicht die Sulfochloride der Phenole oder Naphtole, sondern direkt die entsprechende freie Sulfosäure.

Bisulfit und neutrales Sulfit können auch unter Umständen zur Einführung der Sulfogruppe verwendet werden. Zum ersten Male hat Nietzky (D.R.P. 89097) die Sulfogruppe in dieser Art in ein aromatisches Molekül eingeführt. Durch Einwirkung von Natriumsulfit auf Dinitrobenzol erhält man die Nitranilinsulfosäure 1.3.4, aber in unbefriedigender Ausbeute, so daß meines Wissens niemand nach diesem Verfahren arbeitet.

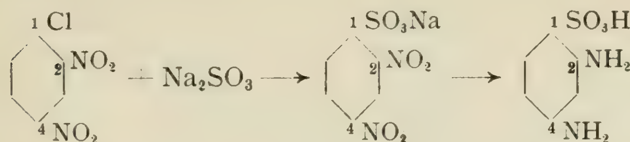
Formulierung:



Wichtiger ist dagegen die Einführung des Restes der Schwefelsäure, durch Ersatz eines leichtbeweglichen Chloratomes mit neutralem Natriumsulfit, wie es Erdmann in seinem D.R.P. 65240 vorgeschlagen hat. Durch eine kleine Modifikation dieses interessanten Verfahrens ist es möglich, die Ausbeute wesentlich zu verbessern.

1.2.4-m-Phenylendiaminsulfosäure.

Formulierung:



202 g Dinitrochlorbenzol (= 1 Mol.) werden mit 500 g technischem Alkohol gemischt (derselbe darf nicht mit Pyridinbasen denaturiert sein). Vorsicht wegen der unangenehmen Eigenschaften des Dinitrochlorbenzoles! Dazu gibt man 80 g SO_2 (= 1 Mol.) in Form einer möglichst konzentrierten Lösung von Natriumsulfit. Diese konzentrierte Lösung stellt man aus der technischen Natriumbisulfitlösung dar, indem man zu der genau berechneten Menge eine konzentrierte Lösung von Ätznatron gibt. Man fügt so lange 40 %iges Ätznatron hinzu, bis Phenolphtaleinpapier ganz schwach gerötet wird. Das Sulfit scheidet sich sogar in der Hitze zum Teil aus, was aber ohne Bedeutung ist. Die Mischung von Dinitrochlorbenzol, Sulfit, Wasser und Sprit wird nun unter gutem Rühren während 5 Stunden auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt (Abbildung 9, S. 60). Dann kühlt man durch Einstellen in kaltes Wasser auf möglichst niedrige Temperatur. Das Natronsalz der Dinitrobenzolsulfosäure scheidet sich in prächtigen glänzenden gelben Blättern aus.

202 g Dinitrochlorbenzol

500 g Alkohol 90 %ig

80 g SO_2 = ca. 320 g $NaHSO_3$ 25 % SO_2

ca. 100 g NaOH 40%ig

Wenn man nun nach den Angaben des Patentes verfährt, so erhält man ganz unbefriedigende Resultate, weil dort der Alkohol einfach abdestilliert wird. Viel besser ist es aber, die ausgeschiedene Substanz auf einer Nutsche abzufiltrieren und die Masse unter der Spindelpresse kräftig abzupressen. Die Blätter des Natronsalzes werden dann genau so reduziert, wie es bei der Reduktion des Dinitrobenzoles (s. d.) angegeben ist. Die auf diese Weise erhaltene Lösung der m-Phenylendiaminsulfosäure ist aber nicht ge-

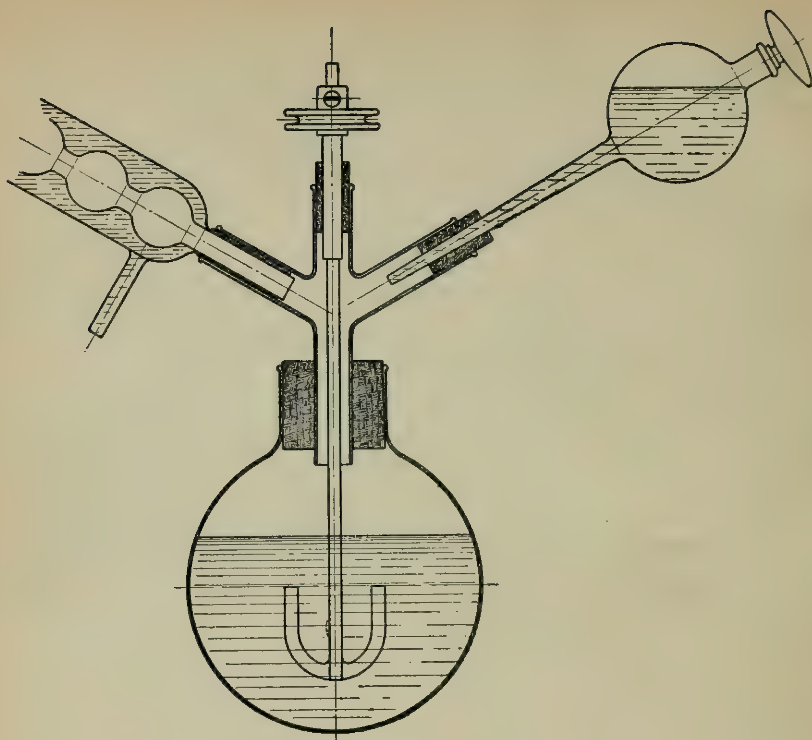


Abbildung 9
Erhitzen unter Rühren und Rückfluß.

nügend rein für die Zwecke der Azofarbenindustrie. Man muß daher die Lösung noch auf ca. 400 cm³ eindampfen und
100 g NaCl mit 100 g Kochsalz versetzen. Beim Ansäuern mit Salzsäure fällt die freie Sulfosäure schön kristallisiert aus. Wichtig ist
ca. 100 g HCl 30 %ig es, daß die richtige Menge an Säure genommen werde, da sich die Sulfosäure in einem Überschuß wieder auflöst. Kongopapier soll nicht rein blau, sondern gerade deutlich schwach violett werden. Nach zwei Tagen wird abfiltriert und mit ganz wenig Wasser ausgewaschen.

Die Ausbeute beträgt 125 g reine Substanz oder ca. 66 % der Theorie.

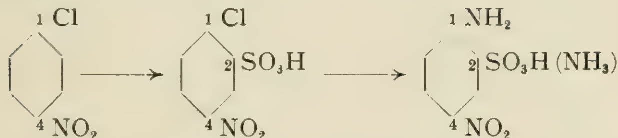
Technische Bemerkungen. Derartige Reaktionen nimmt man am besten in homogen verbleiten Eisenkesseln vor (s. d.). Wichtig ist, daß keine Spur eines andern Metalles in die Flüssigkeit gelange. Wenige Milligramme von Kupfer oder Eisen bewirken, daß keine Spur der gewünschten Verbindung erhalten wird. Die Dinitrobenzolsulfosäure sowohl als die fertige m-Phenylendiaminsulfosäure werden nicht in Filterpressen filtriert, sondern besser zentrifugiert. Den Rest des Alkohols entfernt man durch hydraulisches Pressen, er wird in der Spritkolonne rektifiziert und kann immer wieder verwendet werden. Bei sorgfältiger Arbeit verliert man nicht mehr als 5 % an Alkohol bei einer Operation.

Die Beweglichkeit des Chlores in negativ substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffen wird noch häufig zur Synthese von wichtigen Zwischenprodukten der Farbenindustrie benützt. Auch Farbstoffe, besonders der Anthrachinonreihe, werden mit dieser Reaktion erzeugt. Farbstoffe können wir in diesem Zusammenhange nicht behandeln, dagegen will ich einige interessante Zwischenprodukte dieser Kategorie skizzieren.

---

p-Nitranilinsulfosäure aus p-Nitrochlorbenzol.

Formulierung:



Die Sulfurierung des p-Nitrochlorbenzoles erfolgt sehr ähnlich wie die des Nitrobenzoles. Man mischt z. B. 100 g p-Nitrochlorbenzol bei 50° mit 100 g Schwefelsäuremonohydrat und läßt unter Rühren 280 g Oleum von 25 % SO_3-gehalt einlaufen. Man erwärmt so lange auf 100—110°, bis das Nitrochlorbenzol verschwunden ist. Dann gießt man das Gemisch auf 300 g Eis und 300 g Wasser und salzt mit 200 g Kochsalz aus. Nach 24 Stunden wird filtriert und gepreßt. *Die Ausbeute beträgt rund 280 g feuchten Preßkuchen.* Zur Umsetzung zur p-Nitranilinsulfosäure erhitzt man den zerkleinerten Kuchen mit dem gleichen Gewichte an konzentriertem Ammoniak (20 % NH_3) im Autoklaven während 8 Stunden auf 150°. Der Druck steigt bis etwa 6 Atmosphären (Stahlrohr-Manometer!).

100 g p-Nitrochlorbenzol

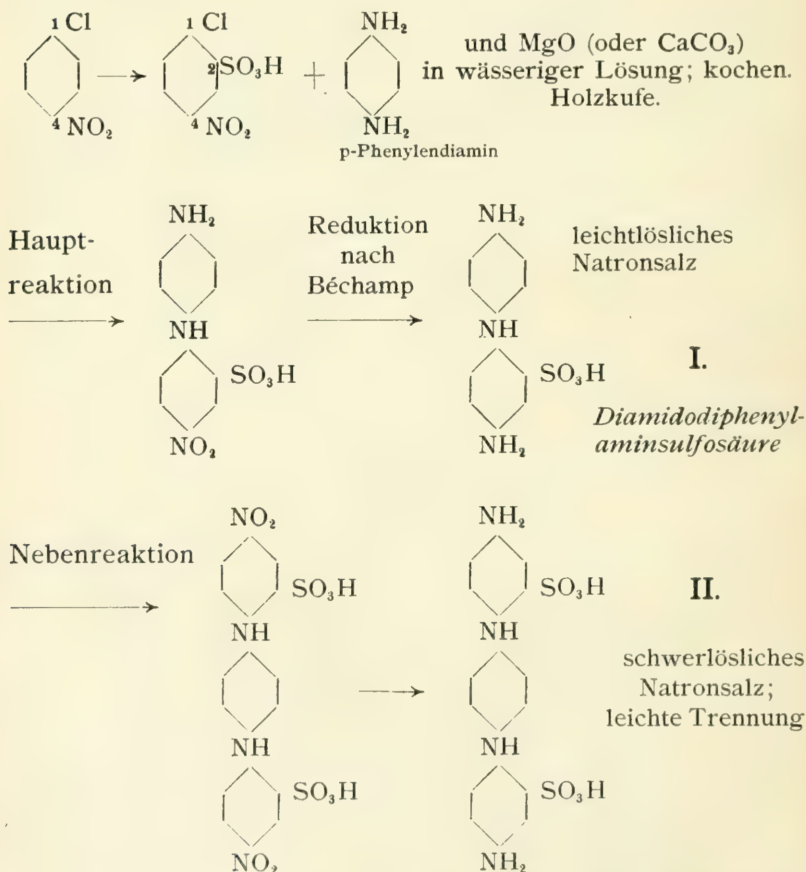
100 g H_2SO_4 100 %ig

280 g Oleum 25 %ig

Beim Erkalten scheidet sich das Ammoniaksalz der gewünschten Sulfosäure in großen, harten, bernsteinfarbigen Würfeln aus. *Diese wiegen nach dem Isolieren ca. 100 g.* Die Mutterlauge des Ammoniaksalzes wird im Großen mit Kalk auf Ammoniak verarbeitet.

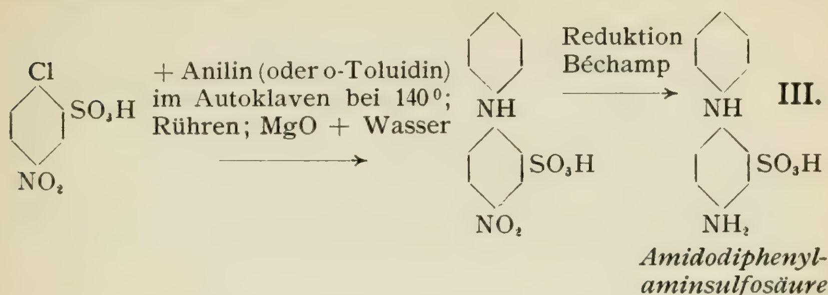
Die p-Nitrochlorbenzolsulfosäure findet ferner ausgedehnte Verwendung zur Gewinnung der Diamidodiphenylaminsulfosäure, sowie der Amidodiphenylaminsulfosäure. Die nachstehenden Formelbilder erläutern deren Bildungsweise:

1. Diamidodiphenylaminsulfosäure.



Dieses Zwischenprodukt (I.) gibt mit Amidonaphtolsulfosäuren zu Azofarben kombiniert wertvolle dunkle Baumwollfarbstoffe.

2. *Amidodiphenylaminsulfosäure* (III.), *resp. Amido-Phenyl-Tolylamin-Sulfosäure.*



Amidodiphenylaminsulfosäure

Diese Komponente (III.) liefert die *Nerole* der A.G.F.A. in Berlin, das sind Disazofarbstoffe, erhalten durch Kuppeln mit α-Naphtylamin und darauffolgendes nochmaliges Kuppeln mit Schäffersalz oder andern Azokomponenten.

Es sei hier daran erinnert, daß nicht nur Halogenatome, sondern auch Nitrogruppen und Sulfogruppen durch Phenyl- resp. Arylamine ersetzt werden können. Die leichte Beweglichkeit der Nitrogruppen ganz besonders im Anthrachinonkern ermöglicht es, wichtige Anthrachinonverbindungen zu gewinnen, auf welche wir hier nicht eintreten können. Auch geben viele hochnitrierte Benzolderivate Anlaß zu interessanten Kondensationsprodukten.

Darstellung einer Amidonaphtolsulfosäure aus der Oxynitrosoverbindung (Chinonmonoxim):

1.2.4-Amidonaphtolsulfosäure aus β-Naphtol.

1. Nitroso-β-Naphtol. In einem Glasstutzen von drei Liter Inhalt löst man 100* g β-Naphtol in 90 g Natronlauge von 35 % und 1 Liter Wasser bei 50⁰. Zu dieser Lösung, 100 g β-Naphtol 90 g NaOH 35 %ig 1 Liter H_2O

* Wir setzen hier kein ganzes Molekül an, da dies zu große Volumina bedingen würde.

welche deutlich, aber schwach auf Thiazolpapier reagieren
50 g $NaNO_2$ soll, gibt man 50 g Natriumnitrit 100 %ig und stellt das Gemisch mit Wasser und Eis auf 2 Liter und 0°. Innert
220 g H_2SO_4 40 %ig 3 Stunden läßt man unter sehr gutem Rühren ca. 220 g Schwefelsäure von 40 % zulaufen. Die Lösung soll zum Schlusse deutlich kongosauer sein und auf Nitritpapier reagieren. Nach 10 Stunden filtriert man auf einer großen Nutsche ab und wäscht das Nitrosonaphtol gründlich aus. Es ist chemisch rein, vorausgesetzt, daß das β-Naphtol es auch war.

2. Reduktion und Umlagerung zur Amidonaphtolsulfosäure. Das feuchte (also nicht getrocknete) Nitrosonaphtol wird in einem Glasstutzen mit wenig Wasser angerührt und mit Eis auf 5° abgekühlt. Zu dem homogenen Teig
260 g Bisulfit 25 %ig gibt man auf einmal 260 g Natriumbisulfitlösung (ca. 25 % SO_2). Das Nitrosonaphtol geht in kurzer Zeit in Lösung, eventuell gibt man noch vorsichtig etwas verdünnte Natronlauge hinzu.

Die Lösung enthält noch harzige Bestandteile, sie wird daher filtriert. (Durch Aussalzen der gebildeten Hydroxylaminsulfosäure erhält man das Elsäßergrün N oder Dioxin N des Handels, einen Farbstoff, der im Kattundruck eine gewisse Rolle spielt; der Eisenlack ist sehr lichtecht.)

Das Volumen der filtrierten Lösung beträgt circa 1¼ Liter. Man bringt sie in einen Stutzen und versetzt bei
100 g H_2SO_4 66° Bé 200 g H_2O 25° mit 100 g Schwefelsäure von 66° Bé, die mit 200 g Wasser verdünnt wurde. Die Lösung soll zum Schlusse stark mineralsauer reagieren (s. S. 26). Nach einer Stunde erwärmt man sie vorsichtig auf 50° und läßt über Nacht stehen. Der Inhalt des Bechers erstarrt zu einem festen Kuchen von freier Amidonaphtolsulfosäure. Diese wird abfiltriert und mit Wasser gründlich ausgewaschen. *Die Ausbeute beträgt, auf das angewendete β-Naphtol berechnet, ca. 90 %.*



Abbildung 12

Scheidetrichter und Extraktionsapparat mit Propellerrührer und Schauglas (Maßstab 1:30).

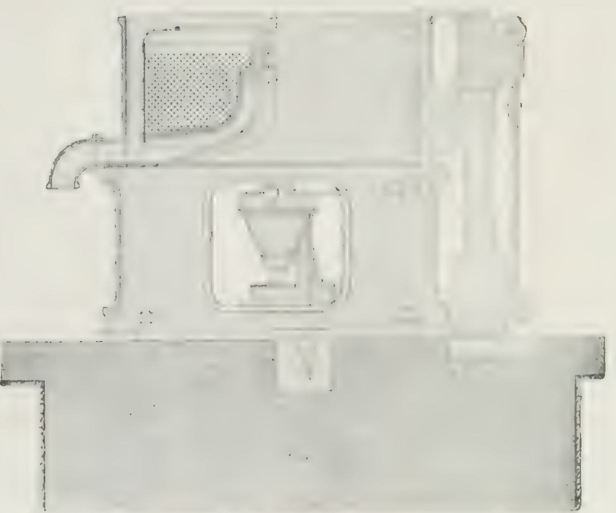
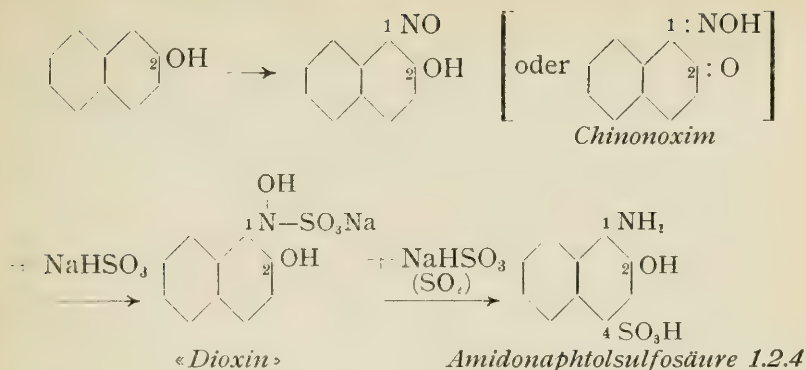


Abbildung 13

Zentrifuge mit Untenantrieb (Maßstab 1:30).

Formulierung:



Derartige Amidonaphtole können nicht wie andere Amine diazotiert werden, denn bei der Behandlung mit Mineralsäure und Natriumnitrit entstehen Chinone und nur Spuren der gewünschten Diazoverbindungen. Dagegen gelingt es, diese Diazokörper in quantitativer Weise zu gewinnen, wenn man die freie Säure so, wie sie nach dem Abfiltrieren und Auswaschen vorliegt, in konzentrierter Suspension mit Nitrit behandelt in Gegenwart von einem Molekül Chlorzink oder einer sehr kleinen Menge Kupfersalz. Beide Methoden werden ausgeübt, die Patentliteratur gibt das Wissenswerte (D.R.P. 171 024 G.).

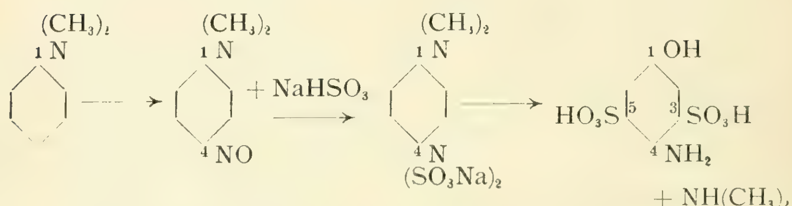
Die Amidonaphtolsulfosäure 1.2.4 bildet das Zwischenprodukt zu wichtigen ortho-Oxyazofarbstoffen, die gleichzeitig von Kalle, Geigy und der B.A.S.F. entdeckt wurden. Sie geben, mit den Naphtolen gekuppelt, sehr echte blauschwarze Chromierungsfarbstoffe, die Nitroderivate (Sandmeyer-Hagenbach) sind die billigsten Wollchromschwarze des Handels und werden an Echtheit kaum übertroffen (Eriochromschwarz T und A).

Interessant ist ferner, daß derartige Amine, welche in der α-ω-Stellung substituiert sind, in Orthostellung zum Hydroxyl mit α-Naphtol kuppeln. So entsteht aus der 1.2.4-Amidonaphtolsulfosäure, resp. deren Diazokörper, mit stark alkalischer α-Naphtollösung quantitativ das Ortho-Oxy-Azoprodukt (Eriochromblauschwarz B von Geigy). Diese Diazokörper sind so beständig, daß sie mit Mischsäure in Schwefelsäure glatt nitriert werden können; die Nitrodiazoverbindungen geben die oben erwähnten Chromschwarze. Ebenso kuppeln viele 2.6-disubstituierten Aniline mit α-Naphtol in

Orthostellung, wodurch erstens alkaliechte Produkte und zweitens mit ortho-Oxydiazokörpern und α-Naphtol chromierbare Azofarbstoffe entstehen.

Die eben erwähnte Methode der Sulfurierung mit schwefliger Säure findet ferner Anwendung bei der Darstellung der Amidophenoldisulfosäure aus Nitrosodimethylanilin und Natriumbisulfit. Bei der Umlagerung zu der Disulfosäure wird gleichzeitig die Dimethylamidogruppe abgespalten, unter Bildung des p-Amidophenolderivates.

Formulierung:

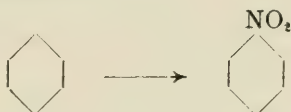


Dabei entsteht also reines Dimethylamin, ein Handelsprodukt.

2. Nitrierungen und Reduktionen

Nitrobenzol*.

Formulierung:



Bei der Nitrobenzolfabrikation ist die richtige innige Mischung der Komponenten eine Hauptbedingung; ist diese erfüllt, so ist es ein Leichtes, gute Ausbeuten zu erzielen. Man mischt in einem Becher aus Porzellan mit gut schließendem Deckel oder in einem Glaskolben (Abb. 9) unter energischem Rühren 100 g Benzol mit einer Mischung von 110 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,44 = 44 ⁰ Bé) und 170 g konz. Schwefelsäure von 66 ⁰ Bé. Will man ganz sicher sein, daß die Nitrierung glatt verläuft, so kann man auch Säure von spez. Gew. 1,46 (= 80 % HNO_3 = 46 ⁰ Bé) nehmen, im Großen kommt man aber mit einer Säure von 1,44 (= 75 % HNO_3) gut aus. Durch Außenkühlung hält man auf 50 ⁰ Innentemperatur, die Dauer des Eintropfens der Säure beträgt ca. 1/2 Stunde. Wenn Alles gemischt ist, rührt man noch 2 Stunden bei 50 ⁰ und geht zuletzt bis 60 ⁰. Das Nitrobenzol schwimmt auf der Säure, die ein spezifisches Gewicht von ca. 1,236 hat. Man trennt im Scheidetrichter, wäscht es zuerst mit wenig Wasser aus, dann mit verdünnter Sodalösung und zuletzt wieder mit Wasser. Dann prüft man mit Lakmus und destilliert direkt. Zuerst geht etwas Wasser und ganz wenig Benzol über, dann das reine Nitrobenzol. Wenn das zur Verwendung

100 g Benzol
110 g HNO_3 1,44 sp. Gew.
170 g H_2SO_4 66 ⁰ Bé

* S. auch Ullmann, Enzyklopädie d. techn. Wissenschaften.

kommende Benzol rein war, so erhält man auch im Laboratorium ausgezeichnete *Ausbeuten, aus 100 g Benzol z. B. ca. 150 g reines Nitrobenzol S. P. 205⁰.*

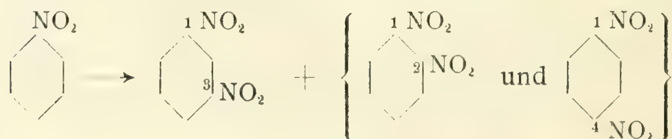
Technische Bemerkungen. Das Nitrobenzol ist eines der größten Produkte der Farbentechnik. Es dient zur Gewinnung von Anilin und Benzidin, ferner werden daraus die wichtigen Nigrosine dargestellt. In der Technik setzt man zur Darstellung von Nitrobenzol auf einmal bis 1500 kg Benzol an und erhält Ausbeuten von 98 %. Mit so großen Ansätzen dauert die Operation gegen 12 Stunden, die Salpetersäure wird bis auf 97 % verbraucht. Man kontrolliert den Verlauf der Nitrierung sogar durch quantitatives Bestimmen der in dem Säuregemisch verbleibenden Salpetersäure. Die Abfallsäure soll zum Schluß nur noch 1 % Salpetersäure enthalten (Bestimmung im Lungeschen Nitrometer). Das Nitrobenzol wird meistens ohne weitere Reinigung verwendet, zur Reindarstellung wird es immer im Vacuum destilliert.

Die Abbildungen 10 u. 11 (Tafel IV) geben einen Nitrierkessel mit Innenkühlung, wie er für aromatische Kohlenwasserstoffe verwendet wird, sowie einen Scheidetrichter mit unten angebrachtem Hahnen aus Hartblei oder Steinzeug und Schauglas (sogenannnte Lunette). Die Nitrierungsapparate für Benzol müssen homogen verbleit werden, da die zum Schlusse erhaltene Abfallsäure Eisen wegen der zu großen Verdünnung angreift.

---

m-Dinitrobenzol aus Nitrobenzol.

Formulierung:



Das 1.3-Dinitrobenzol, immer einfach Dinitrobenzol genannt, wird aus dem Mononitrobenzol erhalten. Man nitriert zu diesem Zwecke stets das fertig gebildete, rohe Nitrobenzol. Es ist nur nötig, nach vollständiger Mononitrierung die Abfallsäure der ersten Nitrierung abzuziehen. Ferner geht es

nicht an, das Benzol sofort mit viel Salpetersäure reagieren zu lassen, da sonst Explosionen entstehen können. Auch ist es unerläßlich, daß möglichst energisch gerührt wird, denn besonders in der Technik ist eine ungenügende Mischung außerordentlich gefährlich. Wenn sich durch Stillstand des Rührwerkes zwei Schichten von Kohlenwasserstoff einerseits und Nitriersäure anderseits bilden sollten, so ist die Säure sofort bei *stehendem* Rührer abzuziehen. Es sind Fälle in der Technik bekannt, wo durch nachträgliches Einschalten des Rührwerkes durch plötzliche Überhitzung furchtbare Explosionen entstanden sind (Rummelsburg bei Berlin).

123 g Nitrobenzol

In einen Sulfurationsbecher von 500 cm³ Inhalt gibt man 123 g Nitrobenzol. Dann läßt man unter sehr gutem Rühren, am besten mit einem Propeller oder auch Witt'schen Glockenrührer, der aber ganz in die Flüssigkeit eintauchen soll, innert einer halben Stunde bei 100⁰ eine Mischung von 450 g konzentrierter Schwefelsäure von 66⁰ Bé und 140 g Salpetersäure von 47⁰ Bé (spez. Gew. 1,48 = 88 %ig) eintropfen. Die Temperatur darf bis 115⁰ steigen, aber man reguliert das Zutropfen so, daß diese nicht überschritten wird. Ist Alles gemischt, so läßt man vorteilhaft noch eine halbe Stunde weiterrühren. Den Sulfurationsbecher deckt man mit einem geteilten Bleiblech, damit keine Dämpfe entweichen können. Die Nitrierung verläuft sozusagen quantitativ.

450 g H_2SO_4 66⁰ Bé

140 g HNO_3 47⁰ Bé

Dann läßt man auf circa 70⁰ erkalten und gießt die Mischung unter gutem Rühren in ½ Liter kaltes Wasser. Es entweichen etwas Stickoxyde (Abzug). Das rohe Dinitrobenzol fällt sofort als feste krümmelige Masse aus. Man dekantiert von der Abfallsäure und schmilzt das Produkt mit ca. einem halben Liter Wasser. Nach dem Erkalten und Abgießen des Waschwassers wiederholt man diese Operation unter Zusatz von so viel Soda, daß das Wasser stark alkalisch auf Lakmus reagiert. Zum Schluß kann man das Dinitroprodukt bei 80⁰ mit 500 cm³ Wasser, dem man 10 cm³ Natronlauge von 30 %ig beifügt, durchquirlen. Man erhält auf diese Weise ein Di-

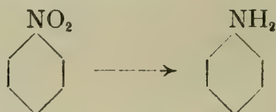
10 cm³ NaOH 30 %ig

nitrobenzol, welches einen Erstarrungspunkt von rund 80⁰ hat und durch Sodalösung fast nicht gefärbt wird. Man trocknet bei 90⁰ im Trockenschrank und erhält beim Erkalten einen kristallinischen Kuchen von *ca. 150 g Gewicht.*

Technische Bemerkungen. Das technische Produkt ist meistens nicht ganz so rein, es enthält circa 3 % p-Dinitro- und 1 % o-Dinitrobenzol (siehe auch m-Phenylendiamin). Das Dinitrobenzol ist eine der giftigsten Substanzen und ebenso gefährlich wie Blausäure. Die Arbeiter, die damit zu tun haben, müssen ihre Kleider stets in der Fabrik wechseln und Rauchmasken tragen. Es dringt sogar durch die Haut ins Blut und erzeugt akute *Cyanose,* eine Vergiftung, bei der die Lippen des Vergifteten blau werden, der Puls schlaff und oft nach langer Krankheit der Tod eintritt.

Anilin aus Nitrobenzol.

Formulierung:



Für die Darstellung von Anilin aus Nitrobenzol verwenden wir einen eisernen, autogen geschweißten Reaktionskessel, wie Abbildung 4 (Seite 16) zeigt*. In den Apparat, der mit Kühler und Tropftrichter versehen wird, gibt man 200 g feine Eisenspäne, 300 cm³ Wasser und 20 cm³ Salzsäure (30 %ig). Um das Eisen anzuätzen, kocht man die Mischung während 10 Minuten. Dann tropft man unter stetem raschen Rühren (das Eisen muß durcheinander gewirbelt werden) innert ³/₄ Stunden bei Kochtemperatur 123 g Nitrobenzol hinzu. Unter starker Erhitzung wird das Nitrobenzol zu Anilin reduziert und das Eisen zu Fe_3O_4 oxydiert. Man koche ununterbrochen unter Rückfluß, bis das in den Kühler herab-

200 g Fe
300 cm³ H_2O
20 cm³ HCl

1 Mol. Nitrobenzol = 123 g

---

* Den gleichen Apparat verwendet man mit gutem Erfolge für die Sulfurierung mit Oleum. Er ist unzerbrechlich und daher im Gegensatz zu Glas oder Porzellan ganz ungefährlich.

laufende Destillat farblos ist. Dann gibt man zu der Reduktionsflüssigkeit 15 g Soda und treibt das Anilin mit Wasserdampf über. Den Dampf führt man durch den Stutzen ein, in welchem das Thermometer steckte, den Kühler setzt man mittelst eines gebogenen Glasrohres auf die Hauptöffnung auf. Den dritten Stutzen läßt man verschlossen.

15 g Na_2CO_3 oder CaO

Das Anilin ist in Wasser löslich, und zwar lösen 100 g Wasser 3 g Anilin. Daher muß man zu der wässerigen Suspension so viel Kochsalz zugeben, daß eine 20 %ige Kochsalzlösung entsteht, in welcher Anilin ganz unlöslich ist. Nach mehrstündigem Stehen kann man darauf im Scheidetrichter trennen und das Anilin über freier Flamme destillieren. Die ersten Anteile enthalten Spuren von Benzol und etwas Wasser, die Hauptfraktion geht zu 99 % bei 182 ° über. *Die Ausbeute beträgt aus 123 g Nitrobenzol ca. 85 g Anilin.*

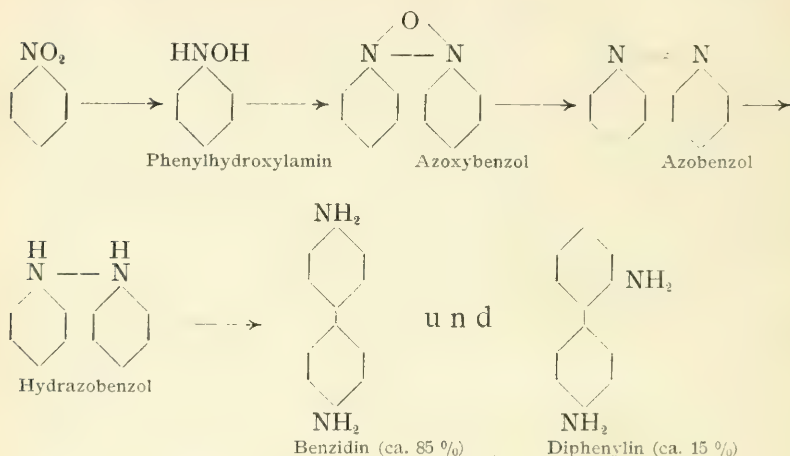
Technische Bemerkungen. Im Großen wird das Anilin mittelst Dampf übergetrieben, der schon mit Anilin gesättigt ist, das heißt, man speist den Dampfkessel mit dem Abwasser der Dampfdestillation. Weiler-ter-Meer dagegen extrahiert das Anilinwasser einfach mit Nitrobenzol, wodurch die Base vollständig aus der Flüssigkeit entfernt wird. Das Nitrobenzol + Anilin wird dann direkt reduziert, wie oben angegeben. Dadurch sind Dampfkessel mit Anilinwasser, welche immerhin gewisse Unzulänglichkeiten mit sich bringen, unnötig. (Abbildung 12 (Tafel V) und Abbildung 11 (Tafel IV) zeigen die betreffenden Apparate der Technik.)

Das Eisen wird im Großen allmählich zugegeben und auch weniger Wasser genommen. Die technischen Ausbeuten können als fast quantitativ bezeichnet werden, man erhält aus 100 kg Benzol ca. 110 kg reines Anilin. Dieses wird in Mengen von 10000–30000 kg im Vacuum destilliert. Die Heizung erfolgt immer durch ein System von Dampfschlangen, das im Innern des Kessels angebracht ist.

Mit der Einführung der Anilinfabrikation hat die Farbenindustrie ihren ersten Aufschwung genommen, denn das Anilin ist eines ihrer größten Produkte geblieben. Es wurde zuerst in England hergestellt und wird heute zu 50–60 % für Anilinschwarz verbraucht. Im übrigen sei darauf hingewiesen, daß nur ein kleiner Teil der sogenannten Anilinfarben eigentliche Anilinderivate sind.

Benzidin aus Nitrobenzol.

Formulierung:



Die Reduktion des Nitrobenzols zu Hydrazobenzol erfolgt in stark natronalkalischer Lösung mit Gußeisenspänen, die die gleichen Eigenschaften haben müssen, wie das für die Béchamp-Brimmeyr'sche Reduktion verwendete Eisen. Es ist nötig, diese Späne sorgfältig zu entfetten, da sonst zu große Mengen Bohröl in das Benzidin gelangen. Ferner muß das Eisen sehr fein pulverisiert sein, denn nur Oberfläche ist wirksam. Es gelingt nun mit Natronlauge, Wasser und Eisenspänen, das Nitrobenzol stufenweise und quantitativ zu Hydrazobenzol zu reduzieren, wenn auch die letzte Stufe recht heikel ist. Man verfährt daher oft etwas anders, als in dem D.R.P. 138496 angegeben ist. Diese Variation soll dann an ihrem Orte besprochen werden.

Die Apparatur des Laboratoriums ist die auf Tafel XIV Abb. 36 gegebene. Da die Eisenspäne dem Mischen einen großen Widerstand entgegensetzen, muß man bedeutend stärkere Maschinen verwenden als sonst im Laboratorium. Wir brauchen entweder einen 1 HP-Wassermotor oder einen

Elektromotor, der eine größere Anzahl von Riemenscheiben drehen kann. Das Thermometerrohr läßt man im Kleinen wegen des zu großen Widerstandes am besten weg und mißt die Temperatur des Ölbades.

In den Reduktionskessel bringt man zuerst 123 g Nitrobenzol und 30 g Natronlauge von 60 % NaOH. Dieses Gemisch erhitzt man auf 125 °, das Ölbad also auf ca. 140 °. Man setzt einen Rückflußkühler auf, weil immer etwas Wasser abdestilliert, welches Nitrobenzol und Reduktionsprodukte mitreißt. Zu der bewegten Mischung gibt man nun innert einer halben Stunde 400 g feinst gemahlene Eisenspäne, die man mit 80 g Natronlauge von 60 % NaOH bei 120 ° angeätzt hat. (Das Alkali greift das Eisen unter Wasserstoffentwickelung an, es entweichen stark riechende Phosphorverbindungen. Das angeätzte Eisen sieht wie feuchter Sand aus und durch die Wirkung der Luft backt es leicht zu festen zementartigen Massen zusammen, was sich besonders im Großen sehr unangenehm bemerkbar macht.)

123 g Nitrobenzol
30 g NaOH 60 %ig
400 g Fe (event. 500)
80 g NaOH 60 %ig

Die Reduktion setzt rasch ein und ist, wenn alles Eisen eingetragen, in 2—3 Stunden bei 125 ° leicht zu Ende zu führen. Man kühlt nun, immer unter Rühren, ab. Das Rührwerk darf nicht stille stehen, da sonst der Rührer nicht mehr in Bewegung zu bringen ist. Wenn die Temperatur auf 75 ° gefallen ist, gibt man 300 cm^3 Benzol zu und rührt 5 Minuten lang, öffnet dann den Apparat und schüttet das gelöste Azobenzol in einen Destillierkolben. Es soll sich sozusagen gar kein Eisen suspendiert haben, denn bei dieser Konzentration der Natronlauge entstehen nur in ganz seltenen Fällen Emulsionen. Man wiederholt diese Operation noch dreimal bei 75 °, wodurch das Azobenzol vollkommen ausgezogen wird. (Große Vorsicht wegen Feuersgefahr!)

300 cm^3 Benzol

Man kann nun auch direkt weiter zum Hydrazobenzol reduzieren, aber ich möchte dieses Vorgehen nicht empfehlen, da fast immer untrennbare Emulsionen entstehen, d. h. das Hydrazobenzol läßt sich vom Eisenschlamm nicht trennen.

Will man das Verfahren (es ist dasjenige des obenerwähnten Patentes) dennoch durchführen, so gibt man, statt zu extrahieren, einfach 300 cm³ Benzol zu und erniedrigt die Temperatur auf 80⁰. Auch ist es nötig, noch 50 g Natronlauge von 60 % NaOH beizufügen, da sonst mit der Zeit ein harter Zement entsteht. Zur Erreichung einer vollkommenen Reduktion müssen dann noch etwa 200 g Eisenspäne zugegeben werden; das Ende der Reaktion erkennt man an dem Farbloswerden der Benzollösung. Die Abscheidung des Hydrazobenzoles erfolgt wie bei dem Azobenzol.

300 cm³ Benzol

50 g NaOH 60 %ig

200 g Fe

Das Azobenzol erhält man durch Abdestillieren des Lösungsmittels vollkommen rein. Die Lösung muß vor dem Verdampfen mit Kohlensäure von der Natronlauge befreit und filtriert werden. *Die Ausbeute ist gegen 100 % der Theorie, also ca. 90 g.*

Reduktion zu Hydrazobenzol.

Reduktion mit Zinkstaub. In einem Gefäß aus Eisen oder Glas mit energischem Rührer und Rückflußkühler werden 91 g Azobenzol (= ½ Mol.) mit 250 g Alkohol und 200 g Natronlauge von 30 % NaOH auf 45⁰ erwärmt. Dann streut man in kleinen Portionen so lange Zinkstaub hinzu, bis die Lösung nur noch schwach gelblich ist. Man braucht, je nach der Güte des Zinkstaubes, 220—250 g. Die Temperatur soll währenddessen nicht über 60⁰ steigen, da sonst leicht Anilin entsteht. Wenn Entfärbung eingetreten ist, filtriert man durch eine Nutsche rasch ab, teigt den Zinkstaub sofort mit 100 cm³ Alkohol von 90 % an, kocht rasch auf und filtriert zur ersten Portion. Diese Extraktion wird wiederholt. Der Zinkstaub ist selbstentzündlich, man darf ihn daher nicht einfach in den Kehrichteimer werfen.

91 g Azobenzol

250 g Alkohol

200 g 30 %ige NaOH

220—250 g Zinkstaub

2 mal 100 cm³ Alkohol

Die alkoholisch wässerige Lösung trennt sich in zwei Schichten, die obere enthält das Hydrazobenzol, die untere das Natrium-Zinkat. Man trennt im Scheidetrichter und sättigt

die Lösung vor dem Verdampfen des Alkohols mit Kohlensäure. Dann destilliert man möglichst viel Alkohol ab und gibt zu dem Rückstand unter Schütteln 200 cm³ Wasser. Das Hydrazobenzol fällt zuerst ölig aus, dann erstarrt es zu groben Kristallbrocken. Es ist nach dem Abfiltrieren zur Weiterverarbeitung vollkommen rein genug. *Die Ausbeute an Trockensubstanz ist quantitativ (92 g).*

Variante: Man löst wieder 91 g reines Azobenzol in 250 cm³ Alkohol und gibt noch 250 cm³ 20 %iges Ammoniak hinzu. In diese Suspension leitet man einen raschen Strom von Schwefelwasserstoff; sie erwärmt sich dadurch beträchtlich, wird dunkler und dann rasch farblos. Die ganze Reduktion ist in ½—1 Stunde beendet. Beim Erkalten scheidet sich das Hydrazobenzol in prachtvoll glänzenden, farblosen bis gelblichen Kristallen aus. Man filtriert nach 12 Stunden ab und wäscht mit etwas Wasser nach. *Ausbeute gegen 92 g.*

91 g Azobenzol

250 cm³ Alkohol

250 cm³ NH_3 20 %ig

Diese Art der Darstellung hat den großen Vorteil, daß gar kein Anilin entsteht, wenn man *nicht über 60°* geht und wenn die Einwirkung des Schwefelwasserstoffes nicht zu lange andauert.

Umlagerung des Hydrazobenzoles zu Benzidin.

Wegen der leichten Oxydierbarkeit des Hydrazobenzoles verarbeitet man dieses wenn möglich sofort in feuchtem Zustande. Die Umlagerung muß mit schwefelsäurefreier Salzsäure erfolgen, da sich das Benzidinsulfat nicht löst*. In die gereinigte Säure trägt man das feinverteilte Hydrazobenzol vorsichtig ein. In unserem Falle genügen gerade 1,2 g Molekül technische Salzsäure (von 30 % HCl), welche bewirkt, daß die Reaktion auch am Ende stark kongosauer

ca. 120 g HCl 30 %ig

* Schwefelsäurefreie Salzsäure erhält man, indem man 15 %ige technische Säure so lange mit Chlorbariumlösung mischt, bis keine Fällung mehr entsteht.

100 g Eis ist. Durch Zugabe von 100 g Eis hält man vorsichtigerweise die Umlagerungstemperatur möglichst niedrig. Das Hydrazobenzol kann rasch eingetragen werden. Man rührt nun fortwährend ca. 5 Stunden lang und erhitzt dann innert einer Stunde auf 80 °, wobei alles Benzidin und Diphenylin in Lösung geht. Oft bilden sich in diesem Stadium ölige Tropfen von Azobenzol, aber nur, wenn die Umlagerungstemperatur viel zu hoch war oder wenn stark oxydiertes Hydrazobenzol verwendet wurde. Man läßt so weit erkalten, daß der Niederschlag gut filtrierbar wird, was bei 60 ° fast immer der Fall ist. Besonders bei der Reduktion mit Schwefelammonium entsteht ein ziemlich großer Niederschlag von Schwefel, den man warm abfiltriert. Den Filterrückstand wäscht man mit ca. 50 cm^3 Wasser von 60 ° aus. Die Lösung des Benzidins erscheint immer blau- bis rotviolett gefärbt. Das entstandene Benzidinchlorhydrat wird nun mit der berechneten Menge Schwefelsäure oder Bisulfat (billigste Form der Schwefel-

55 g H_2SO_4 66 ° Bé säure!) gefällt. Wir brauchen hiezu rund 55 g Schwefelsäure von 66 ° Bé. Das Benzidinsulfat fällt augenblicklich als dicker kristallisierter Niederschlag aus. Man kann es also schon nach wenigen Minuten abfiltrieren und mit Wasser von 0,5 % Schwefelsäuregehalt gründlich auswaschen. Dann wird es

50 g Soda noch einmal mit 400 cm^3 Wasser verrührt und mit ca. 50 g Soda dauernd alkalisch gemacht. Die Umsetzung des Sulfates ist zu beschleunigen, da es sich zeigt, daß sich das Salz schon nach wenigen Stunden mit Soda nicht mehr so rasch umsetzt. Die Mutterlauge des Benzidinsulfates ist dunkelgefärbt und gibt beim Alkalischmachen mit Soda eine Fällung von ca. 8 g Diphenylin. Die freie Benzidinbase, welche immer ein wenig nachdunkelt, scheidet sich als grauweiße flockige Masse aus. Sie wird abfiltriert und mit wenig kaltem Wasser gut gewaschen. Das getrocknete Produkt hat einen scheinbaren Reinheitsgehalt von 98 %, beim Destillieren bleiben jedoch immer ca. 5 % des Gesamtgewichtes in Form von Pech zurück. Bei exakter Arbeit, die nicht ganz leicht ist,

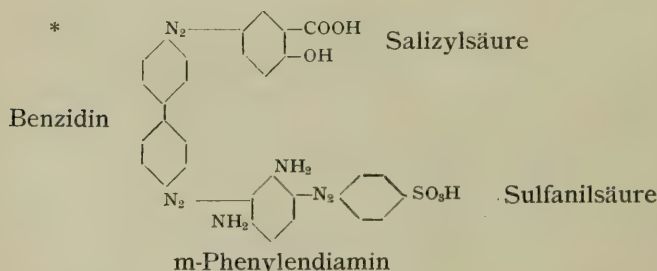
erhält man aus einem Molekül Nitrobenzol ca. 80 g reinste destillierte Benzidinbase (S. P. 405°, 240° bei 15 mm).

Technische Bemerkungen. Die Fabrikation des Benzidins ist mit der Zeit eine der wichtigsten Operationen der Farbentechnik geworden, da die daraus erstellten Baumwollfarben buchstäblich unentbehrlich sind. Der Preis des Produktes war vor dem Kriege wegen der starken Konkurrenz der einzelnen Werke sehr niedrig, ca. Fr. 2.90 pro kg. Während die Reduktion des Nitrobenzoles noch vor 15 Jahren nur mit Natronlauge, Methylalkohol und Zinkstaub erfolgte, so hat sich die Lage heute vollständig verschoben. Es gibt nur noch zwei Verfahren, die bestehen können. Das eine, das wir behandelten, ersetzt die teuren Reduktionsmaterialien durch das billige Eisen. Dieses wird wieder als Eisenoxyd gewonnen und geht in den Hochofenprozeß zurück. Oft nimmt man, wie wir es auch taten, für die letzte Reduktionsstufe statt des Eisens Zinkstaub, aber es ist im Betriebe vorteilhafter, auch diese Phase mit Eisenpulver zu Ende zu führen. Wenn man zuerst das Azobenzol isoliert, dann sind die Schwierigkeiten nicht mehr groß, weil die Hauptmasse des Eisenschlammes entfernt ist. Aber auch die Reduktion des Azobenzoles mit Schwefelwasserstoff ist in Betracht zu ziehen, da dieser bei gewissen Fabrikationen billig als Nebenprodukt abfällt. Zum voraus kann nicht gesagt werden, welches Verfahren vorzuziehen ist. Die Qualität des Eisens muß die gleiche sein, wie für die Béchamp'sche Reduktion, ferner müssen die Bohrspäne sorgfältig entfettet werden. Die Apparatur der Technik muß außerordentlich stark gebaut sein, da die zähe Eisenmasse dem Rührwerk einen großen Widerstand entgegensetzt. Die Tafel XI Abb. 29 zeigt einen solchen Reaktionskessel mit Doppelrührbock. Der Rührer ist aber in diesem Falle etwas anders ausgebildet, nämlich pflugähnlich, damit die Schaufeln leichter durch den Eisenbrei hindurchgehen. Die Extraktion kann im Reduktionsgefäß selbst vorgenommen werden. Durch seitliche Stutzen zieht man die Benzollösungen ab. Es soll aber auch besondere Extraktionsapparate geben, in denen das Eisen, getrennt von der Reduktion, ausgezogen wird. Auch umkippbare Kessel sind im Gebrauche, die eine leichte und rasche Entleerung ermöglichen. Derartige Apparate sind sehr schwer, haben aber gegenüber solchen, bei denen die Entleerung mit einem unteren Entleerungsstutzen erfolgt, den großen Vorteil, daß sich keine Transportschnecken vorfinden, welche sich sehr leicht verstopfen.

Die Trennung der Niederschläge von den Mutterlaugen wird immer mehr mit Zentrifugen bewerkstelligt, nur nicht die Filtration des Benzidinsulfates, das häufig auf Nutschen (Tafel VI) oder in Filterpressen gewonnen wird. Für das Diphenylin hat man bis heute keine Verwendung. Obschon der Verlust von 5 % bei der Destillation die meisten Fabriken von dieser Arbeit abhält, kann ich dennoch aus eigener Erfahrung des Bestimmtesten behaupten, daß dieser Verlust nur ein scheinbarer ist.

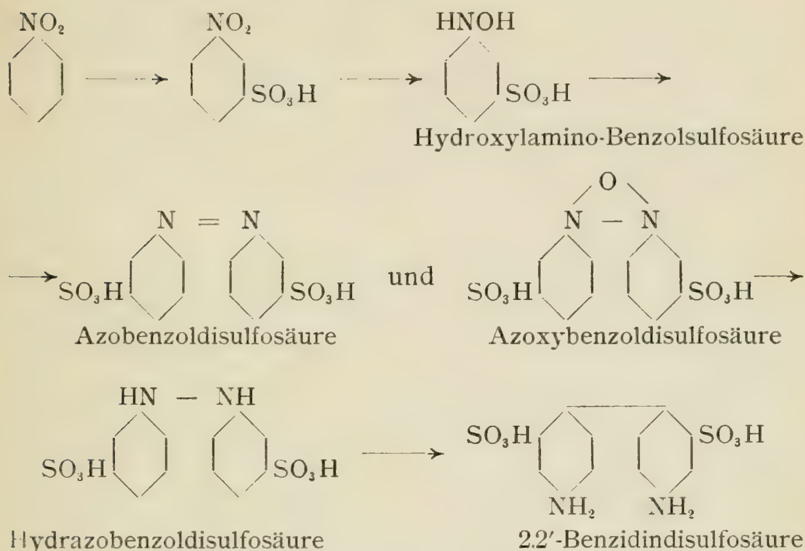
Ganz besonders zeigt sich die Überlegenheit des destillierten Benzidins bei der Fabrikation komplizierter Trisazofarbstoffe. Hier wird der Mehrpreis durch die bessere Ausbeute mehr als wett gemacht. Farbstoffe, wie Direkttiefschwarz E. W. (s. d.) oder Dianilbraun 3 GN *, dargestellt aus ganz reinen Komponenten, werden solchen aus unreineren Materialien immer die Spitze bieten können. Es ist wohl kaum nötig, zu bemerken, daß alle Abfallprodukte, wie Natronlauge, unverbrauchtes Eisen und Lösungsmittel, auf das Sorgfältigste gewonnen werden.

Zum Schlusse möchte ich noch erwähnen, daß das zweite Verfahren, nämlich das elektrolytische, meiner Meinung nach trotz allen Schwierigkeiten mit der Zeit auch das Weiler-ter-Meer'sche verdrängen wird. Es hat den großen Vorteil, daß überhaupt kein Metall benötigt wird, denn seit Erlaß verschiedener Kriegsgesetze ist die Beschaffung billigen Zinkstaubes sehr erschwert. Zur Zeit gibt es allerdings nur eine einzige Fabrik, und nur in der Schweiz, welche dieses Verfahren mit Erfolg ausübt.



2.2'-Benzidindisulfosäure aus Nitrobenzol.

Formulierung:



Die Darstellung der Nitrobenzolsulfosäure wurde bei der Beschreibung der Metanilsäure eingehend besprochen. Das Reduktionsverfahren unterscheidet sich nur insofern von ähnlichen Reaktionen, als man hier absichtlich in verdünnt wässeriger Lösung arbeitet und die Reduktion in drei Stufen vornimmt. Es ist möglich, mit einem Minimum an Ätznatron und Zinkstaub zur Benzidindisulfosäure zu gelangen.

Wenn das verwendete Natronsalz nicht ganz rein war, löst man den Preßkuchen von nitrobenzolsulfosaurem Natron, entsprechend 100 g Nitrobenzol, in ca. 30 g Soda, so daß die Lösung genau lakmusneutral ist. Man stellt auf $1^1/_2$ Liter und 10°, gibt dann 10 g Chlorammonium zu und rührt die Flüssigkeit mit einem Propellerrührer energisch. Darauf werden innert zwei Minuten 120 g Zinkstaub teelöffelweise zugegeben. Durch hineingeworfenes feinzerschlagenes Eis

100 g Nitrobenzol als Sulfosäure

1500 cm³ H_2O

10 g NH_4Cl

120 g Zn-Staub

hält man die Temperatur unter 20 ° und rührt 20 Minuten lang. Dann gibt man auf einmal 120 g Natronlauge 30 %ig zu und erwärmt, ohne zu rühren, auf 70 °. Die Lösung, die farblos war, färbt sich jetzt sofort infolge der Bildung von Azo- und Azoxybenzolsulfosäure orangegelb. Dann läßt man mindestens 3 Stunden stehen, am besten aber über Nacht.

120 g NaOH 30 %ig

Am anderen Tage neutralisiert man vorsichtig, tropfenweise mit ca. 90 g konzentrierter Salzsäure, bis die Reaktion auf Thiazolpapier verschwunden ist. Dann wärmt man unter Rühren auf 80 ° und gibt wieder 40 g Zinkstaub zu. Sollte nach 5 Minuten keine Entfärbung eingetreten sein, so tropft man langsam immer bei 75—80 ° weitere Salzsäure ein. Die Entfärbung, d.h. der Umschlag von einem schmutzigen Braun zu reinem hellem Grau, erfolgt, wenn der Neutralisationspunkt eingetreten ist, in weniger als 5 Sekunden. Die Lösung enthält nun die Hydrazinsulfosäure, ihr Volumen soll zirka 1,8 Liter betragen. Man filtriert sofort ab, um weitere Reduktion zur Metanilsäure zu verhindern, und wäscht den Zinkstaub gut aus. Dann kühlt man ab und versetzt bei 20 ° mit 120 g konzentrierter Salzsäure. Nach wenigen Minuten bildet sich ein glänzender Niederschlag von farblosen, harten Kristallen der 2.2′-Benzidindisulfosäure, und die Lösung wird durch Autoxydation gelb. Man versetzt sie daher, um sie zu entfärben, mit einigen Tropfen Zinnchlorürlösung. Obschon die Benzidindisulfosäure in Wasser außerordentlich schwer löslich ist (1 Liter Wasser löst weniger als 1 g), scheidet sich dennoch das Produkt sehr langsam aus. Man muß daher 2 Tage stehen lassen, um abfiltrieren und mit kaltem Wasser auswaschen zu können. *Ausbeute ca. 65 g.*

ca. 90 g konz. HCl

40 g Zn-Staub

120 g konz. HCl

event. wenig $SnCl_2$

Technische Bemerkungen. Die Kristallisation der 2.2′-Benzidindisulfosäure dauert im Großen, wo man mit Volumina von 4000 bis 5000 Liter zu rechnen hat, mindestens drei Tage. Um eine rasche Abkühlung zu erreichen, führt man in die Holzkufe einfach eine Bleischlange, durch welche kaltes Wasser zirkuliert, ein. Die Sulfosäure muß wegen ihrer Schwerlöslichkeit indirekt diazotiert werden. Man löst sie zu diesem Zwecke in der nötigen Menge

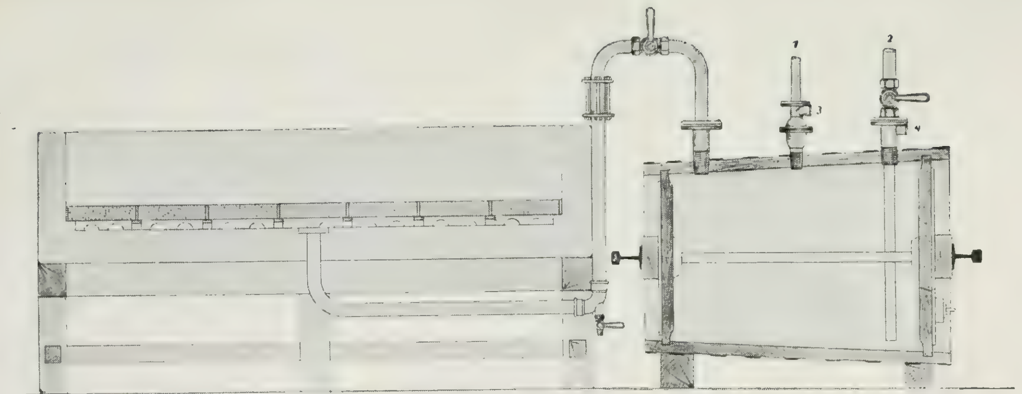


Abbildung 14

Steinnutsche für stark saure Niederschläge

(Maßstab 1:30).

1 Vacuumanschluß,
2 Abdrückrohr für das Filtrat,
3 Abluftstutzen,
4 Anschluß an das Waschwasser oder an die Kanalisation zum Entleeren.

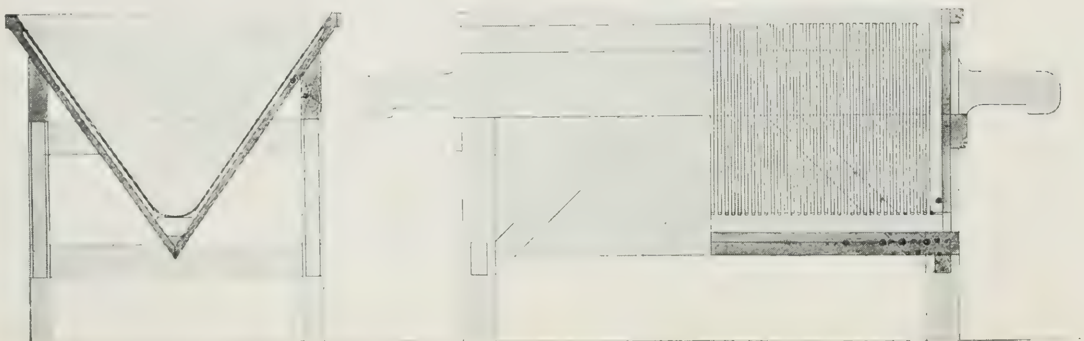


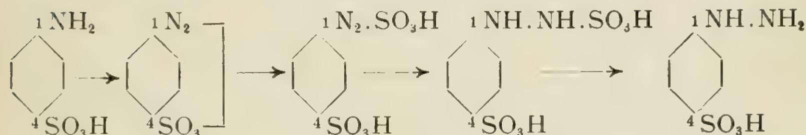
Abbildung 15

Transportabler « Bockfilter » für grobkristallisierte Niederschläge (Maßstab 1:25).

Soda und Wasser, mischt die neutrale Lösung mit Natriumnitrit und läßt das Gemisch in dünnem Strahle in Salz- oder Schwefelsäure fließen.

Phenylhydrazinsulfosäure aus Sulfanilsäure.

Formulierung:



Man löst 3/10 Mol. technische Sulfanilsäure (100 %ig) in ca. 200 cm^3 Wasser und 16 g Soda und kocht das überschüssige Anilin mit dem Wasserdampf weg. Die filtrierte Lösung kühlt man in einem Glasgefäß ab, versetzt mit 35 g konzentrierter Schwefelsäure und kühlt von außen auf 12°. Unter fortwährendem Rühren versetzt man innert 1/2 Stunde mit 3/10 Mol. Natriumnitrit (= 21 g 100 %ig in 50 cm^3 Wasser), bis die Reaktion auf Nitritpapier deutlich und bleibend ist. Die Diazosulfanilsäure fällt schön kristallisiert aus und wird, immer bei 12—14°, auf einer kleinen Nutsche abfiltriert. Den Rest der Kristalle spült man mit der Mutterlauge aus dem Diazotierbecher*.

51 g Sulfanilsäure

35 g H_2SO_4

21 g $NaNO_2$

Den so entstandenen Diazokörper trägt man in eine Mischung von 130 g Natriumbisulfitlösung (von 25 % SO_2) und so viel Natronlauge von 35 % ein, daß die Reaktion der Sulfitlösung auf Phenolphtaleinpapier deutlich ist. Je nach der Qualität des technischen Bisulfites braucht man 25—45 g. Verwendet man zu wenig davon, so verfärbt sich später die Hydrazinsulfosäure und scheidet Harze ab. Auch geht es

130 g $NaHSO_3$-Lösung

25—40 g NaOH 35 %ig

* Die feuchte Diazosulfanilsäure ist ganz ungefährlich; dagegen ist sie trocken sehr explosiv, so daß große Vorsicht am Platze ist!

nicht an, einfach festes käufliches Natriumsulfit zu verwenden, weil dessen SO_2-Gehalt zu schwankend ist. Durch Einstellen des Gefässes in Eiswasser und durch gutes Rühren hält man die Temperatur unter 5⁰. Die Diazosulfanilsäure wird sofort in die Sulfophenyl-Azosulfosäure verwandelt und diese eine Stunde stehen gelassen.

Sie kann nun auf verschiedene Weise in die Hydrazinsulfosäure umgewandelt werden. Am einfachsten ist folgender Weg, der auch in der Technik begangen wird. Man erhitzt die gelbe Lösung der Azosulfosäure in einer Porzellanschale zum Kochen und versetzt die kochende Lösung so lange mit
125 g H_2SO_4 66⁰ Bé 80 %iger Schwefelsäure (125 g 66⁰ Bé), bis die Reaktion sehr stark mineralsauer ist. Diese Operation bedarf einer halben Stunde, damit die aus dem neutralen Sulfit freigesetzte schweflige Säure Zeit hat, reduzierend zu wirken (Abzug!). Sollte nachher keine Entfärbung der Lösung eingetreten sein, so kann man vorsichtig noch etwas Zinkstaub einstreuen. Nach dem Erkalten scheidet sich die Phenylhydrazinsulfosäure kristallisiert aus. Sie wird nach 12 Stunden filtriert und mit wenig Wasser gewaschen. *Ausbeute ca. 50 g 100 %ig.*

Die analytische Bestimmung erfolgt durch Kondensation einer größeren Menge der Substanz in essigsaurer Lösung mit Acetessigester und Wägen des gebildeten Pyrazolones.

Technische Bemerkungen. Die Darstellung derartiger Arylhydrazinsulfosäuren hat einen bemerkenswerten Aufschwung genommen. Diese Körper sind Ausgangsmaterialien von verschiedenen lichtechten, gelben und roten Farbstoffen, von denen ich einige weiter unten besprochen habe. Die meisten Amine der Benzolreihe lassen sich ganz analog in die entsprechenden Hydrazine umwandeln. Die Chloranilinsulfosäuren, Tolylaminsulfosäuren u. a. m. werden viel fabriziert. Einige davon setzen der völligen Reduktion einen ziemlichen Widerstand entgegen, so daß die Abspaltung der Sulfogruppe, die an das Stickstoffatom gebunden ist, erst bei 110 bis 135⁰ erfolgt. Derartige Sulfosäuren werden daher entweder im verbleiten Autoklaven auf die erforderliche Temperatur gebracht, oder man bedient sich dazu eines hübschen technischen Kunstgriffes. Man läßt nämlich die Schwefelsäure, welche die schweflige Säure

in Freiheit setzen muß, bei Kochtemperatur in konzentrierter Form unter das Niveau der Flüssigkeit fließen. Dadurch erhitzt sich die Reaktionsflüssigkeit sehr stark und die Schwefelsäure hydrolysiert die Sulfohydrazinsulfosäure ohne Schwierigkeit. Ganz selten ist es nötig, wenig Zinnchlorür oder Zinkstaub zuzugeben. Die Dauer derartiger Hydrolysen und Reduktionen beträgt im Großen bei Ansätzen von 1/2 kg-Molekül gegen 3 Stunden. Die Ausbeuten steigen bis 95 % und die Kristallisation erfordert, wie bei jener der Benzidindisulfosäure, mehrere Tage.

---

m-Nitranilin aus m-Dinitrobenzol.

Formulierung:



In einem Becher aus Eisen oder Glas von 1 1/2 Liter Inhalt erhitzt man 500 cm^3 Wasser auf 85 °. Dann gibt man 100 g Dinitrobenzol hinzu, welche durch sehr gutes Rühren sozusagen emulgiert werden (Propellerrührer und Vorsicht wegen der sehr giftigen Dämpfe). In diese Emulsion laufen aus einem Tropftrichter in 10 Minuten 245 g kristallisiertes Schwefelnatrium ($Na_2S + 9$ aq), das in 200 cm^3 Wasser gelöst wurde. Das Dinitrobenzol wird durch das Schwefelalkali partiell reduziert, es entsteht das m-Nitranilin. Den Endpunkt der Reaktion erkennt man daran, daß ein Tropfen der Lösung auf Filterpapier mit einer Eisen- oder Kupfersulfatlösung einen schwarzen Fleck von Schwefelmetall gibt. Sobald die Schwärzung auch nach 20 Sekunden bestehen bleibt, kühlt man das Gemisch sofort durch Hineinwerfen von 500 g Eis auf 20 ° ab und filtriert das m-Nitranilin nach mehrstündigem Stehen. Man kann es aus kochendem Wasser umkristallisieren, was aber für technische Zwecke meist nicht nötig ist. Man löst hier das Rohprodukt einfach in Salzsäure, filtriert vom

100 g Dinitrobenzol

245 g Na_2S + 9 aq

500 g Eis

Schwefel ab und benützt direkt die Lösung. *Die Ausbeute beträgt ca. 55 g umkristallisiertes, reines m-Nitranilin.*

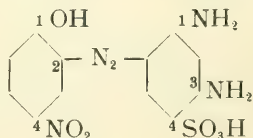
Es ist auch vorgeschlagen worden, mit einer Lösung von Schwefel in Schwefelnatrium zu reduzieren, aber ich kann von diesem Verfahren nur abraten, da man schlechtere Ausbeuten und unreinere Produkte erhält.

Ich möchte hier bemerken, daß man gewisse Nitrokörper nicht auf ganz so einfache Art partiell reduzieren kann, da dort die Reduktion meistens zu weit geht. Das Nähere ist bei der Reduktion der Pikrinsäure zu Pikraminsäure nachzulesen.

Andere Nitrokörper muß man in ammoniakalischer Lösung mit der genau berechneten Menge Schwefelwasserstoff reduzieren. Oft genügt nicht einmal das exakte Abwägen des Schwefelwasserstoffes, so daß man sich mit besonderen Kunstgriffen behelfen muß. So wird das Dinitrophenol nur dann befriedigend zu Nitroamidophenol reduziert, wenn man es in der Form seines sehr fein ausgeschiedenen Natronsalzes, wie man es direkt bei der Verseifung aus Dinitrochlorbenzol erhält (s. Schwefelschwarz T), in ammoniakalischer Lösung mit der genau berechneten Menge Schwefelwasserstoff bei ca. 60° reduziert. Das erhaltene Nitroamidophenol wird dann am besten aus kochendem Wasser umkristallisiert.

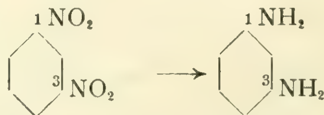
Die Kombination der schwer löslichen Diazoverbindung mit der auf S. 59 beschriebenen m-Phenylendiaminsulfosäure ergibt das billigste Chrombraun des Handels für Wolle. Man kuppelt möglichst konzentriert in vollkommen neutraler Lösung bei 28° während 2—3 Tagen.

Chrombraun R von Kalle:



m-Phenylendiamin aus m-Dinitrobenzol.

Formulierung:



Zur Darstellung des m-Phenylendiamins verwenden wir die H-Säure-Apparatur Abb. 5 und setzen 168 g m-Dinitro-

benzol an. Da das technische m-Dinitrobenzol nicht rein ist, gelingt es niemals, Ausbeuten zu erhalten, die über 90 % der Theorie hinausgehen. Technisches Dinitrobenzol hat einen Schmelzpunkt von rund 80° und enthält immer verschiedene Prozente der isomeren Produkte. Daneben findet sich meistens Dinitrophenol, welches beim Kochen mit Soda oder Natronlauge durch eine mehr oder weniger intensive Gelbfärbung leicht erkannt wird.

Man bringt in den Reduzierkessel 1½ Liter Wasser und 300 g feine Eisenspäne. Das Eisen wird mit 20 cm^3 konzentrierter Salzsäure angeätzt und das Gemisch mindestens 5 Minuten zum Sieden erhitzt. Darauf gibt man unter ununterbrochenem Rühren das Dinitrobenzol in kleinen Portionen von nicht mehr als 2 g zu. Man beobachtet, daß die Flüssigkeit zuerst gelb wird, was auf die Bildung von m-Nitranilin zurückzuführen ist. Sie schäumt bei jeder Zugabe auf, und manchmal so heftig, daß man Wasser auf die Oberfläche spritzen muß. Die Temperatur soll für den richtigen Verlauf der Reduktion immer auf dem Siedepunkt erhalten werden. Zwischen je zwei Zugaben von Dinitrobenzol muß man auch abwarten, bis ein Tropfen auf Filterpapier farblos geworden ist. Verfährt man zu rasch, so wird die Flüssigkeit braun, was der Bildung von Azoxyverbindungen zuzuschreiben ist. Diese verhindern den Fortgang der Reduktion, sie ist mißraten und muß unterbrochen werden. Diese Erscheinung gehört zu den unangenehmsten der Reduktionstechnik. Sie tritt auch bei schlechten Eisensorten auf und daher müssen die Eisenmuster vor dem Einkaufe stets sorgfältig auf ihre Wirksamkeit geprüft werden. Bei einiger Routine ist es aber ein Leichtes, das Dinitrobenzol in 40 Minuten befriedigend zu reduzieren. Man erhält zum Schlusse eine Lösung, welche schwach bräunlich, oft fast farblos erscheint und rasch nachdunkelt. Man kocht dann noch mindestens 5 Minuten und ersetzt dabei das verdampfende Wasser, damit das Volumen

300 g Fe
20 cm^3 HCl
30 %ig

immer rund 2 Liter beträgt, was einem Gehalte von ca. 45 g Diamin im Liter entspricht.

ca. 10 g Na_2CO_3

Nun versetzt man die kochende Lösung sehr sorgfältig in kleinen Portionen mit fester kalzinierter Soda (ca. 10 g). Wenn die Reaktion auf Lakmus sehr deutlich geworden ist, kocht man weitere 5 Minuten, um die löslichen Eisenverbindungen der etwa vorhandenen Hydroxylamine vollständig zu zersetzen. Erst wenn eine Probe auf Filterpapier mit Schwefelnatriumlösung (1 : 10) keinen dunkeln Fleck erzeugt, darf filtriert werden. Diese Prüfung sollte auch im Großen nie unterlassen werden, da sie viel Ärger erspart*. Dann filtriert man in einem vorgewärmten Kolben und stumpft das klare Filtrat mit Salzsäure so weit ab, daß Lakmus schwach gerötet wird. Eine derartige Lösung von m-Phenylendiamin ist gut haltbar. *Ausbeute ca. 95 g 100 %ig.* Die analytische Bestimmung erfolgt mit diazotiertem Anilin in sehr verdünnter Lösung bei 0°, jener der H-Säure ganz analog, nur braucht man keine Soda zuzugeben.

Diese technische Brühe ist für viele Zwecke genügend rein, aber meistens ist reineres Diamin vorzuziehen, damit die Ausbeuten besser sind. Zu diesem Zwecke verdampft man die wässerige Lösung zuerst über freier Flamme, dann vorteilhaft im Vacuum, bis ihr Gehalt an Base auf 40 % steigt. Sie kann nun im Vacuum destilliert oder eleganter einfach bei 0° ausgefroren werden. Um die Kristallisation bei diesem «kalten» Verfahren einzuleiten, muß aber die Lösung mit einem Phenylendiaminkristall geimpft werden. Das gereinigte Diamin erscheint in schönen weißen Prismen, welche ½ Mol. Wasser enthalten. Es ist im Gegensatz zum unreinen vollkommen haltbar. In der wässerigen Mutterlauge finden sich in konzentrierterer Form o- und p-Diamin, durch welche die technische Brühe so leicht oxydierbar wird.

---

* Sollte trotz langem Kochen die Eisenreaktion nicht verschwinden, so fällt man das Eisen mit wenig Schwefelammonium.

Orthodiamin gibt mit Anilin, Essigsäure und wenig Bichromat sofort eine charakteristische, schwarzblaue Färbung, wodurch es bequem in der Lösung erkannt wird.

Die englische Firma Read Holliday bringt ein aus Wasser kristallisiertes m-Phenylendiamin in den Handel, welches, trotz seines etwas höheren Preises, wegen der ausgezeichneten Farbstoffausbeuten im Betriebe das empfehlenswerteste ist.

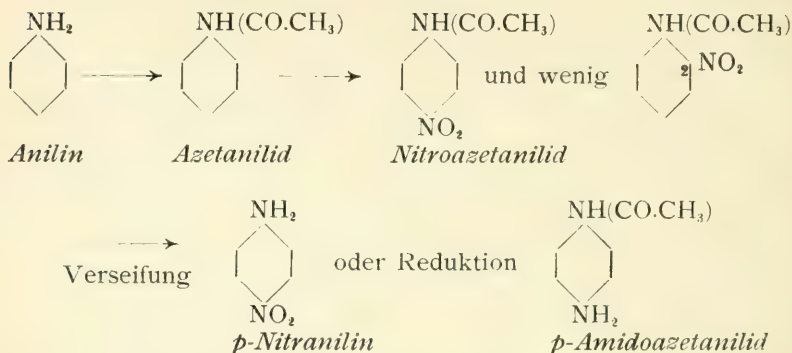
Auf dem gleichen Wege wie m-Phenylendiamin erhält man das homologe 1.2.4-Toluylendiamin. Es zeichnet sich schon in seiner wässerigen Lösung durch große Reinheit aus, weil das technische Dinitrotoluol sozusagen chemisch rein ist. Trotzdem wird es meistens noch eingedampft, umkristallisiert und als 100 $^0/_0$iges Produkt verwendet. Genau gleich verhalten sich Dinitrochlorbenzol, p-Nitranilin und andere unlösliche Nitrokörper.

Eine Ausnahme machen alle jene Verbindungen, welche Carboxyl (COOH) enthalten. Sie können nicht, oder nur unter besonderen Vorsichtsmaßregeln, neutral mit Eisen reduziert werden, da sich hiebei sofort unlösliche Eisenverbindungen bilden. So muß z. B. die technisch wichtige Nitrosalizylsäure mit Zinn und Salzsäure reduziert werden, wobei das Zinn durch Ausfällen mit Zinkstaub restlos wieder gewonnen wird. Chlornitrobenzoesäure reduziert man am besten mit Zinkstaub in neutraler Lösung. Nitrophenolsulfosäuren u. a. dagegen werden mit Schwefelnatriumlösung (auch Sulfhydrat) bei 120—150 ^{0} unter Druck reduziert.

---

p-Nitranilin und p-Amidoazetanilid aus Anilin*.

Formulierung:



Azetanilid.

186 g Anilin Man erhitzt in einem Kolben von 1/2 Liter Inhalt 186 g
168 g Eisessig reinstes Anilin mit der gleichen Menge 100 %iger Essigsäure (Eisessig). Hochkonzentrierte Essigsäure greift die meisten Metalle stark an, weshalb wir im Laboratorium in Glas arbeiten müssen. Man hält die Temperatur während 10 Stunden auf 130° unter Rückfluß, destilliert dann durch einen Liebig'schen Kühler ca. 25 cm^3 Wasser und Essigsäure ab
50 g Eisessig und gibt noch einmal 50 g Eisessig zu. Im Laufe des zweiten Tages destilliert man so viel Essigsäure und Wasser ab, daß die Temperatur der Schmelze auf 240° steigt. Es gehen wieder etwa 70 g Essigsäure über, und die Essigsäure ist zuletzt über 80 %ig. Die Azetylierung ist nun sozusagen quantitativ. Darauf gießt man das Azetanilid auf ein Kupferblech mit aufgebogenen Rändern und pulverisiert die harte Schmelze sehr fein. *Die Ausbeute beträgt ca. 270 g Azetanilid.*

Ein noch reineres Produkt wird erhalten, wenn man die gemahlene Schmelze mit wenig Wasser bei 70° verrührt.

---

* S. auch P. Müller: Ch. Z. (1912), 1049, 1055.

nach dem Erkalten abfiltriert, wäscht und trocknet. Die letzten Spuren von Essigsäure werden so entfernt. Ein derartiges Azetanilid zeigt einen Schmelzpunkt von 110—111°.

Nitroazetanilid.

200 g feinstgemahlenes, trockenes Azetanilid werden in 800 g konzentrierte Schwefelsäure (66° Bé) eingetragen. Die Apparatur ist die auf Seite 8 beschriebene. Die Temperatur soll nicht über 25° steigen, da sonst Verseifung eintritt. Das Azetanilid löst sich in 1—2 Stunden vollständig klar auf. Nun gibt man unter sehr guter Kühlung 154 g Salpetersäure von 60 % (40° Bé), gemischt mit 150 g Schwefelsäure von 92 %, zu. Die Nitrierungstemperatur darf 2—3° nicht übersteigen, sonst entsteht ziemlich viel Orthonitroverbindung. Diese Operation dauert etwa eine Stunde. Wenn Alles gemischt ist, rührt man noch mindestens 3 Stunden und läßt am besten über Nacht kalt stehen. Eine Probe des Gemisches soll, in Wasser gegossen und mit Natronlauge gekocht, keinen Anilingeruch zeigen.

200 g Azetanilid
800 g H_2SO_4 66° Bé
154 g HNO_3 60 %ig
150 g H_2SO_4 66° Bé

Nun gießt man es unter gutem Rühren auf 500 g Wasser und 500 g Eis. Das Nitroazetanilid fällt sofort aus und man kann es schon nach einer Stunde, ohne etwas zu verlieren, abfiltrieren. Bei richtigem Arbeiten kommt man, wie häufig in der Farbentechnik, mit der theoretischen Menge Salpetersäure aus. Ein kleiner Überschuß schadet aber nicht, da eine zweite Nitrogruppe nur schwer in das Molekül eingeführt wird. Das abfiltrierte Nitroazetanilid wird nun sehr gründlich mit Wasser gewaschen, dann mit einem Liter Wasser angeschlemmt, mit so viel Soda versetzt, daß Lakmuspapier deutlich gebläut wird, und aufgekocht. Durch diese Behandlung wird nur das o-Nitroazetanilid verseift. Man filtriert bei 50° ab und wäscht gut mit Wasser aus. *Die Ausbeute des so behandelten Produktes beträgt gegen 90 % der Theorie.*

500 g H_2O
500 g Eis

Die Verseifung des Azetylderivates erfolgt immer mit Natronlauge. Man schlemmt das Nitroazetanilid als feuchten

Nitroazetanilid aus 200 g Azetanilid

200 g NaOH 35 %ig

Preßkuchen mit dem gleichen Gewichte an Wasser an und kocht die Suspension mit 200 g Natronlauge von 35 %. Die Reaktion soll immer deutlich alkalisch sein. Nach ungefähr drei Stunden löst sich eine Probe klar in Salzsäure, was vollständige Verseifung anzeigt. Dann läßt man auf 40° erkalten und filtriert ab. Das Produkt wird sorgfältig mit kaltem Wasser ausgewaschen und ist chemisch rein. *Ausbeute aus 93 g Anilin ca. 100 g Nitranilin.*

Amidoazetanilid aus Nitroazetanilid.

Diese Azokomponente wird aus dem Nitroazetanilid durch neutrale Reduktion, auf fast gleiche Weise, wie wir schon einige Male sahen, erhalten. In einem Eisenbecher mit Schraubenrührer werden 250 g Gußspäne mit 15 cm^3 Essigsäure von 40 % mit 500 cm^3 Wasser einige Minuten lang kräftig gekocht. Dann gibt man das feuchte Nitroazetanilid in kleinen Portionen unter stetem Quirlen und Kochen so langsam zu, daß die Lösung auf Filterpapier immer farblos erscheint. Ist Alles eingetragen, so kocht man noch 10 Minuten und ersetzt immer das verdampfende Wasser. Dann gibt man sehr vorsichtig bei 70° so viel Soda hinzu, daß eine minimale alkalische Reaktion entsteht. Man kann die ganze, aus 93 g Anilin erhaltene Menge leicht in 20 Minuten reduzieren. Kocht man beim Abstumpfen, oder gibt man zu viel Soda zu, so wird das Azetanilid leicht verseift. Es gelingt bei 70° aber nicht, das in Lösung gegangene Eisen vollkommen zu fällen, wie es durchaus nötig ist. Daher fällt man den Rest des Metalles mit möglichst wenig Schwefelammonium, bis ein Tropfen auf Filterpapier mit Schwefelalkali farblos bleibt. Erst dann darf man abfiltrieren.

250 g Fe

15 cm^3 Essigsäure 40 %ig

ca. 10 g Na_2CO_3

ca. 3 cm^3 $(NH_4)_2S$-Lösg.

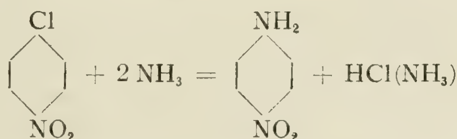
Die von Eisen und Eisenoxyd getrennte Lösung wird nun auf offener Flamme auf 400 cm^3 verdampft. Beim Abkühlen scheidet sich das Amidoazetanilid in prächtigen, langen Nadeln aus. *Die Ausbeute aus 93 g Anilin beträgt rund 75 g reine Base.* Die Mutterlauge, welche immer ca. 15 %

unreinere Ware enthält, wird nach eintägigem Stehen weiter eingedampft und noch einmal zur Kristallisation gestellt.

Das so erhaltene Produkt ist für die Technik genügend rein. Will man es aber ganz reinigen, so kann man es noch einmal aus wenig Wasser umkristallisieren, vorteilhaft mit etwas Tierkohle. Die im Großen im Vacuum eingedampften Brühen geben aber ohnehin ein reineres Amidoazetanilid.

Durch Verseifung des Amidoazetanilides, genau wie beim Nitranilin, erhält man das ebenfalls viel verwendete p-Phenylendiamin. Es ist stark oxydabel und wird daher entweder bei völligem Luftabschluß oder durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure verseift.

Technische Bemerkungen. Das p-Nitranilin ist eines der wichtigsten Produkte der Anilinfarbenindustrie. Es dient aber nicht nur zur Herstellung von Farbstoffen in Pulverform, sondern in noch größerem Maße zur Erzeugung des Para-Rotes, der auf der Baumwollfaser hergestellten Azokombination mit β-Naphtol. Das Nitranilin wird nach zwei verschiedenen Verfahren hergestellt. Das Wichtigste ist jenes, das vom Anilin ausgeht. Die Fabrikation des Azetanilid erfolgt entweder in Emaille- oder auch in Aluminiumgefässen. Die Mutterlaugen werden auf Natriumacetat verarbeitet. Das andere Verfahren geht vom p-Nitrochlorbenzol aus, welches im Autoklaven mit Ammoniak in Nitranilin verwandelt wird*.



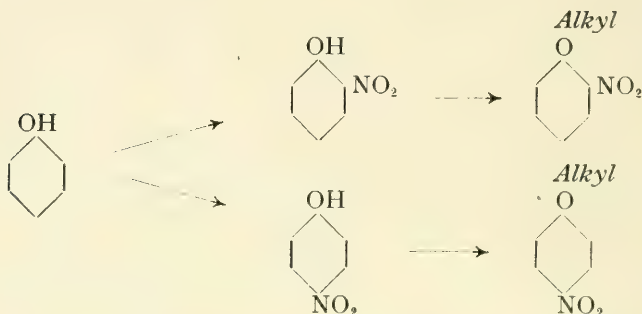
Da bei dem Erhitzen mit Ammoniak auf 200° sehr große Drucke entstehen, schrecken viele Fabriken vor dieser Art der Fabrikation zurück, trotzdem sie ein ebenso billiges und noch reineres p-Nitranilin gibt. Für ganz reine Para-Rot ziehen daher viele Färber dieses Nitranilin vor. Es wird von einigen kleineren Fabriken erfolgreich hergestellt.

---

* s. D.R.P. Nr. 148749.

Ortho- und para-Nitrophenol und deren Alkyläther.

Formulierung:



93 g Phenol
$20\ cm^3\ H_2O$
$150\ g\ NaNO_3$
$250\ g\ H_2SO_4$ 66^0 Bé
$400\ cm^3\ H_2O$
$CaCO_3$
ca. $1000\ cm^3$ 2 %ige HCl

Man schmilzt 93 g Phenol mit 20 cm³ Wasser und läßt das flüssige Gemisch in 150 g Natronsalpeter, der in 400 cm³ Wasser und 250 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst wurde, eintropfen. Während des Eintropfens wird sehr gut gerührt und die Temperatur unter 20^0 gehalten. Wenn Alles gemischt ist, rührt man noch zwei Stunden. Dann schüttet man die Mutterlauge von dem harzigen Gemische der Nitrokörper ab und schmilzt das Harz mit 500 cm³ Wasser unter Zusatz von so viel Kreide, daß die Reaktion auf Lakmus vollkommen neutral wird. Die Waschflüssigkeit wird weggegossen und das Waschen wiederholt. Nun destilliert man das rohe, von Salpetersäure befreite Nitrophenol mittelst Wasserdampf mit weitem Kühler. Es gehen ca. 40 g reines o-Nitrophenol über. Der Kolbenrückstand wird dann abgekühlt und nach 24 Stunden von der Mutterlauge abfiltriert. Dann kocht man den Rückstand mit einem Liter 2 %iger Salzsäure aus und filtriert durch ein Faltenfilter ab. Aus der heißen Lösung kristallisiert das reine p-Nitrophenol in fast weißen, langen Nadeln aus. Die Extraktion kann, wenn nötig, wiederholt werden.

Die Ausbeute beträgt rund 40 g ortho- und ebensoviel para-Derivat. Es ist sehr schädlich, das rohe Nitrophenol mit Natronlauge zu behandeln, wie verschiedene Vorschriften angeben, da die Lauge sofort verharzend wirkt.

Technische Bemerkung. Für die Destillation verwendet man im Großen entweder Schlangenkühler, die in warmem Wasser stehen, damit sie nicht «einfrieren», oder gerade Kühler, die mit warmem Wasser gespeist werden. Man erhitzt den Dampf am zweckmäßigsten auf 110°, da man dann sehr wenig braucht.

O- und p-Nitrophenol sind die Ausgangsmaterialien für das o- und p-Phenetidin, resp. für das o- und p-Anisidin. Aus dem o-Nitroanisol stellt man das Dianisidin dar, welches die schönsten Direktblau des Handels gibt (Diaminreinblau, Chicagoblau u. a. m.).

Alkylierung der Nitrophenole.

Nitrophenole werden ganz allgemein, wie folgt, in die Äther übergeführt:

Man löst 1 Molekül des Phenoles in 400 cm³ Wasser, 1 Mol. Natronlauge und 80 g Soda. Zu dieser Lösung gibt man 500 cm³ Alkohol (Methyl- bezw. Äthylalkohol) von 90 % und kühlt auf 10° ab. Dann fügt man 1,75 Mol. Chlormethyl oder Chloräthyl hinzu. Das Gemisch wird im Autoklaven bei 4—5 Atm. Druck unter Rühren oder Drehen 8 Stunden lang auf 100° erwärmt. Die Alkylierung ist dann beendet. Man gießt in Wasser, trennt von dem Alkyläther und rektifiziert den Sprit. Das Alkylderivat, das nun noch mit wenig Lauge und Wasser gewaschen wird, soll kein Nitrophenol mehr enthalten.

Das Arbeiten mit Chloräthyl und -methyl ist gar nicht leicht, daher gebe ich im Folgenden die bequemste Arbeitsmethode kurz an. Das Gemisch von Nitrophenol, Soda und Lauge mit wässerigem Alkohol wird in den Autoklaven eingefüllt und dieser verschlossen. Es ist nicht nötig, die Substanzen zu lösen. Dann wird der Autoklav mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert und mit dem Ventil wieder verschlossen.

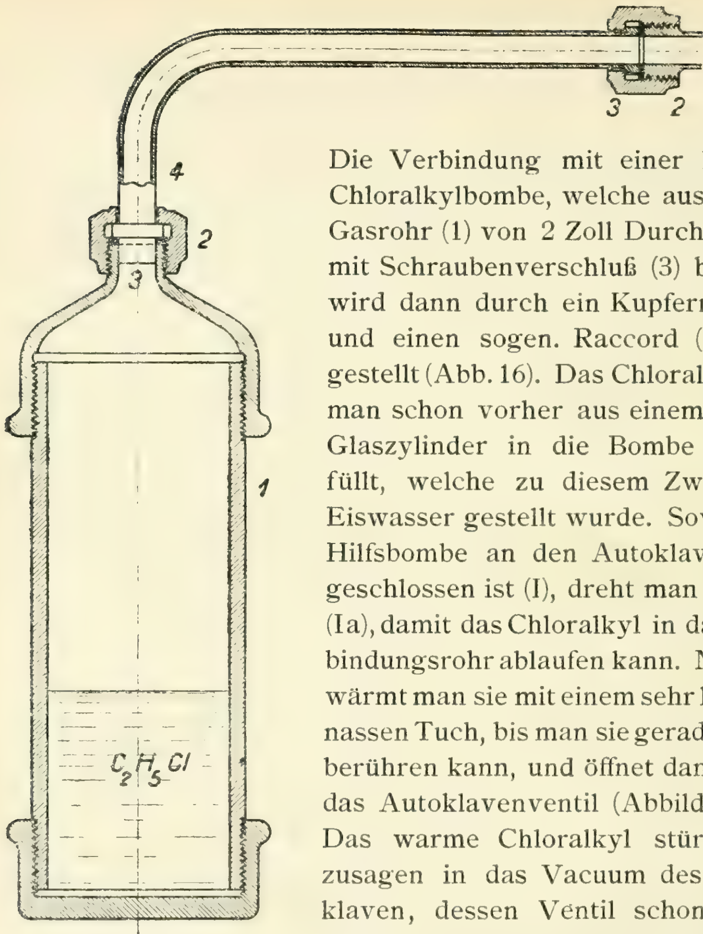


Abbildung 16
Hilfsbombe aus Gasrohr zum Einfüllen von Chloralkylen.

Die Verbindung mit einer kleinen Chloralkylbombe, welche aus einem Gasrohr (1) von 2 Zoll Durchmesser mit Schraubenverschluß (3) besteht, wird dann durch ein Kupferrohr (4) und einen sogen. Raccord (2) hergestellt (Abb. 16). Das Chloralkyl hat man schon vorher aus einem kalten Glaszylinder in die Bombe eingefüllt, welche zu diesem Zweck in Eiswasser gestellt wurde. Sowie die Hilfsbombe an den Autoklaven angeschlossen ist (I), dreht man sie um (Ia), damit das Chloralkyl in das Verbindungsrohr ablaufen kann. Nun erwärmt man sie mit einem sehr heißen, nassen Tuch, bis man sie gerade noch berühren kann, und öffnet dann erst das Autoklavenventil (Abbild. 16 a). Das warme Chloralkyl stürzt sozusagen in das Vacuum des Autoklaven, dessen Ventil schon nach wenigen Sekunden geschlossen wird. Versuche haben ergeben, daß auf diese Weise mindestens 98 % des Chloralkyles in den Apparat hineingehen. Die Bombe, in der gar kein Druck vorhanden ist, kann nun entfernt werden, und der Autoklav wird im Ölbad erwärmt, wie oben angegeben.

In der Technik alkyliert man in großen liegenden oder stehenden Kesseln (s. Chrysophenin). Die Chloralkyle werden

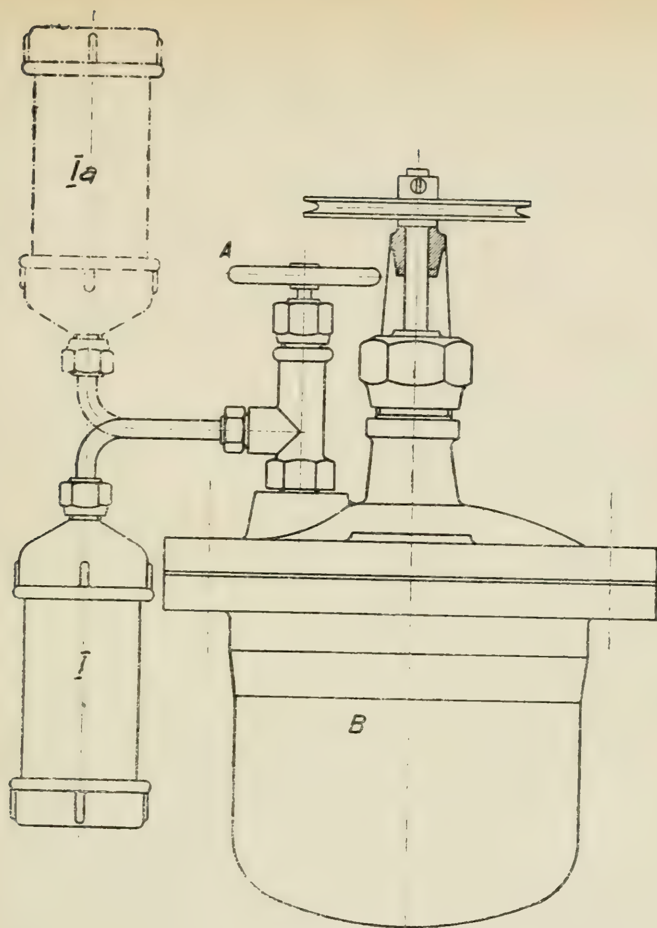
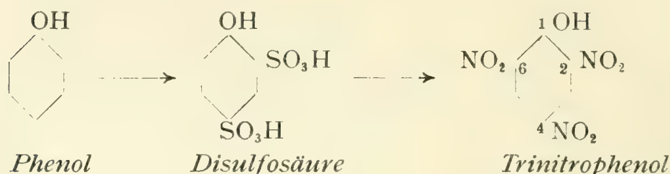


Abbildung 16 a
Wie man Chloralkyle in einen Laboratoriumsautoklaven einfüllt.

immer aus Salzsäure und Chlorzinkalkohol dargestellt. Sie werden in großen eisernen Zylindern verschickt und in Reservoirs aufbewahrt. Zum Gebrauche füllt man sie in gewogene Stahlflaschen ab, aus denen man sie dann in das Reaktionsgefäß pumpt oder durch Erhitzen in das Steigrohr einpreßt.

Trinitrophenol (Pikrinsäure).

Formulierung:

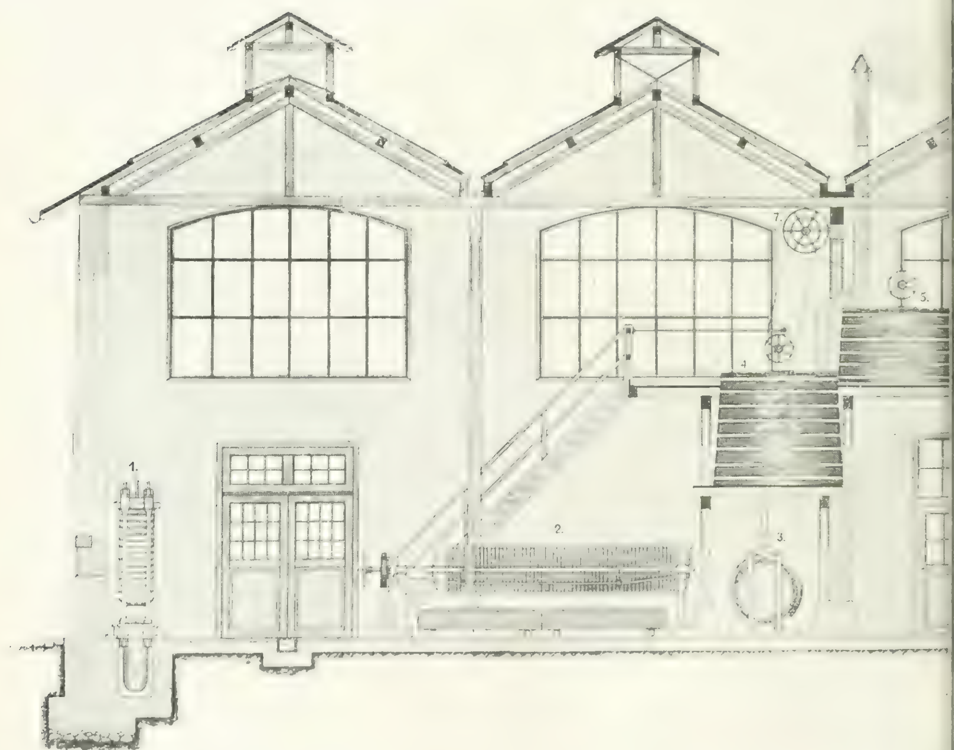


In den Sulfurierkessel aus Glas, Eisen oder Porzellan bringt man 93 g Phenol erster Qualität. Man erwärmt es unter Rühren auf 100 ⁰ und fügt 300 g Monohydrat zu, in der Weise, daß die Temperatur unter 110 ⁰ bleibt. Dann erwärmt man während einer Stunde auf 100—110 ⁰, damit alles Phenol vollständig sulfuriert werde. Der größte Teil des Phenols wird auf diese Weise in die Disulfosäure verwandelt. Durch äußere Kühlung mit Eis und Salz läßt man den Becherinhalt auf 0 ⁰ erkalten und tropft innert ca. 3 Stunden 3,5 Mol. Salpetersäure in der Form von 50 %iger Mischsäure zu.

Randnotizen: 93 g Phenol — 300 g H_2SO_4 100 %ig — 440 g Mischsäure 50 %ig

Mischsäure wird für den Handel aus sehr konzentrierter Salpetersäure und ebenfalls höchst konzentriertem Oleum dargestellt. Gewöhnlich mischt man Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,48 mit Oleum von 40 % in großen eisernen Kesseln mit Wasserkühlung. Im Laboratorium sollte dieses Verfahren wegen der großen Gefahr nicht ausgeübt werden. Es genügt aber für Laboratoriumszwecke auch, Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,50—1,52 mit dem gleichen Gewichte Monohydrat zu mischen.

Wenn alle Salpetersäure zu der Phenolsulfosäure getropft ist, läßt man über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen und erwärmt am andern Tage sehr langsam unter Rühren auf dem Wasserbade eine Stunde lang auf 30 ⁰. Dann geht man auf 45 ⁰, aber nicht höher, da sich sonst die Masse plötzlich selbst erhitzen kann. Es wird dabei, wenn auch keine Explosion eintritt, Alles aus dem Kessel getrieben. Bei 45 ⁰ kann aber die Reaktion nicht zu Ende geführt werden. Man

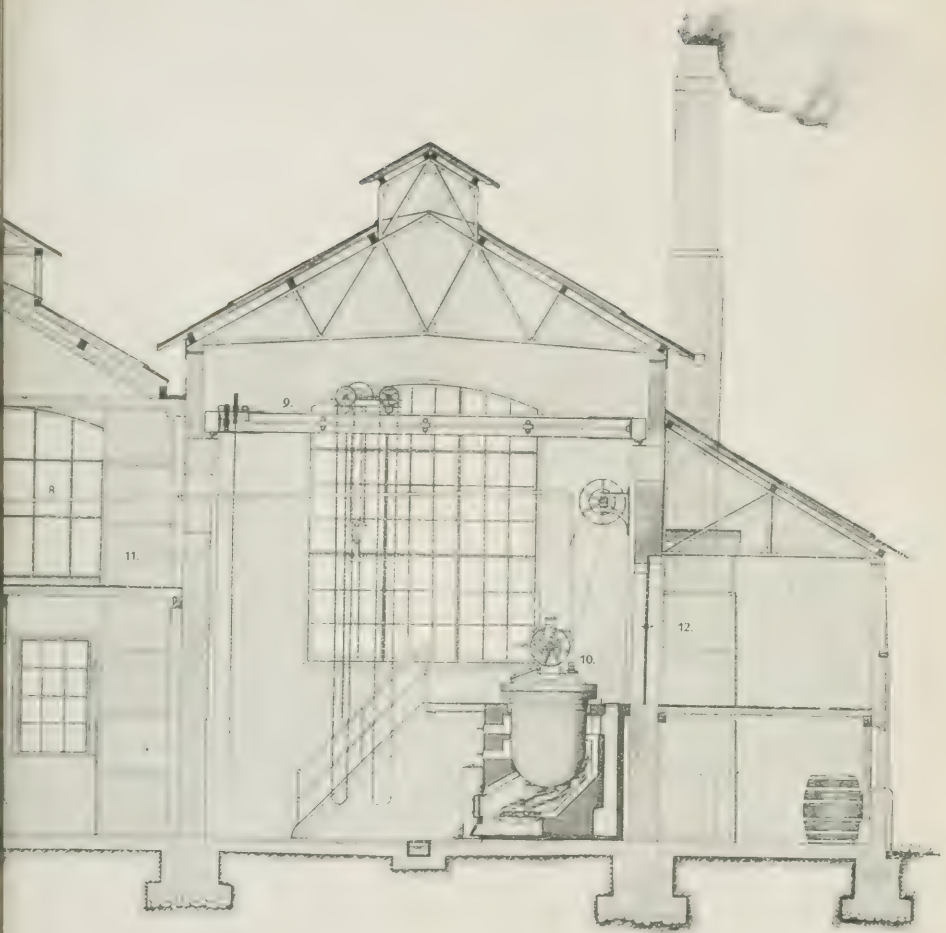


A

Fabrikationslokal der

1 Hydraulische Presse
2 Filterpresse mit Holztrögen für die Filterk
3 Druckfaß mit eisernen Verstärkungen
4 u. 5 Holzkufen mit mechanischem Antrieb
6 Dunstabzüge mit Dampfstrahl

Tafel VII



g 20

industrie (Maßstab 1:100).

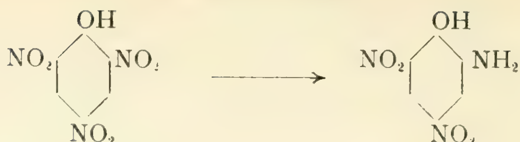
7 Transmission
8 Druckleitung vom Autoklaven
9 Laufkran (10 Tonnen)
10 Autoklav: Inhalt 1,5 m^3
11 u. 12 Warenaufzüge (3 Tonnen).

bringt daher einen kleinen Teil des Nitriergemisches (zirka 50 cm^3) in einen Porzellanbecher von 1 1/2 Liter Inhalt und erwärmt ihn unter Rühren auf dem Sandbade. Die Temperatur steigt rasch auf 110—125°. Dann erst tropft man unter stetem Rühren den Rest der Mischung zu dem vorgewärmten Teil und zwar so langsam, daß kein Überschäumen vorkommen kann. Man wärmt noch eine halbe Stunde auf 110—120° und tropft dann immer bei 120° so viel Wasser zu, daß eine Schwefelsäure von ca. 40 % entsteht. Man braucht ca. 700 cm^3 Wasser, wie man sich durch einfache Rechnung überzeugen kann. Es entweichen Stickoxyde, aber bei guter Nitrierung nur wenige. Nach dem Erkalten ist die Pikrinsäure quantitativ ausgefallen, sie ist in 40 %iger Schwefelsäure unlöslich. In der Mutterlauge findet sich etwas Harz und andere Zersetzungsprodukte. Man filtriert kalt durch ein Baumwollfilter und wäscht mit kaltem Wasser aus. Die Pikrinsäure ist nach dem Auswaschen chemisch rein. *Wir erhalten eine Ausbeute von ca. 210 g reinem Produkt.*

Auf gleiche Weise stellt man das Martiusgelb (Dinitronaphtol 1.2.4) und das Naphtolgelb S (Dinitronaphtolmonosulfosäure 1.2.4.6), ferner das Dinitrokresol und andere Polynitrokörper dar. Bei genügender Konzentration des Nitrierungsgemisches kommt man fast mit der theoretischen Menge an Salpetersäure aus.

Technische Bemerkungen. Alle soeben besprochenen Flüssigkeiten sind stark sauer und müssen daher durch säurefestes Material filtriert werden. In Betracht kommen also nur Steinnutschen (Abbildung 14, Tafel V) oder Filtertücher aus Schießbaumwolle (Nitrofilter). Die bei der Nitrierung entweichenden salpetrigen Gase werden in Türmen mit Raschig-Ringen zu Salpetersäure kondensiert.

Pikraminsäure.



10 g Pikrinsäure

40 g Na_2S + 9 aq.

127,5 g Pikrinsäure

220 g Na_2S + 9 aq.

In einem Gefäß aus Glas oder Eisen, welches mindestens $1^1/_2$ Liter faßt, werden 10 g Pikrinsäure und 10 g Natronlauge von 35 % in 600 cm^3 Wasser gelöst. Man erwärmt auf 55 ^{0}, rührt kräftig und gibt innert 10 Minuten in dünnem Strahle 40 g kristallisiertes, in 100 cm^3 Wasser gelöstes Schwefelnatrium hinzu. Wenn es eingelaufen ist, trägt man teelöffelweise 127,5 g pulverisierte Pikrinsäure ein und läßt gleichzeitig noch einmal 220 g Schwefelnatrium in 400 cm^3 Wasser innert 10 Minuten einlaufen. Die Pikrinsäure soll zu gleicher Zeit wie das Schwefelnatrium fertig eingetragen sein. Wenn die Temperatur 65 ^{0} übersteigen sollte, muß etwas Eis zugegeben werden. Wenn Alles gemischt ist, rührt man noch 10 Minuten weiter. Dann gibt man auf einmal 400 g Eis zu, wodurch das pikraminsaure Natron sofort vollständig ausfällt. Nach 10stündigem Stehen filtriert man es ab und wäscht es mit 10 %iger Salzlösung aus. Die freie Pikraminsäure erhält man, indem man das Natronsalz unter Rühren mit 500 cm^3 Wasser auf 80 ^{0} erwärmt und mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert. Die Reaktion soll eben kongosauer sein. Man läßt erkalten, filtriert nach 10 Stunden ab und *erhält eine Ausbeute von ca. 100 g 100 %iger Ware.*

Variante: Man kann natürlich die partielle Reduktion der Pikrinsäure auf verschiedene Arten ausführen. Statt sie allmählich einzutragen, also sozusagen mit dieser Säure das entstehende Alkali abzustumpfen, kann man auch das Natronsalz reduzieren und gleichzeitig die nötige Menge Salzsäure einfließen lassen.

137,5 g Pikrinsäure

36 g Soda

Man löst z. B. $^6/_{10}$ Molekül (= 137,5 g) Pikrinsäure in 1200 cm^3 Wasser und 36 g Soda bei 50 ^{0}. Es tritt keine voll-

kommene Lösung ein. Ist die Kohlensäure ausgetrieben, so läßt man unter gutem Rühren innert einer halben Stunde 1 Mol. (= 240 g) Natriumsulfid, als kristallisiertes Salz in 450 cm³ Wasser gelöst, einlaufen. Gleichzeitig fließt eine Mischung von 108 g 30 %iger Salzsäure und 300 cm³ Wasser ein, und zwar so, daß die Säure ca. 1 Minute länger braucht als das Schwefelnatrium. Wenn Alles gemischt ist, rührt man noch, ohne zu erwärmen, eine halbe Stunde lang und filtriert nach 12 Stunden ab. Den Niederschlag wäscht man mit 100 cm³ gesättigter Kochsalzlösung. Darauf löst man das rohe pikraminsaure Natron in 2 Liter Wasser und gießt die filtrierte Lösung in eine verdünnte Salzsäure von 70 cm³ Salzsäure von 30 % und 400 cm³ Wasser von 90⁰. Die reine Pikraminsäure fällt innert 24 Stunden vollständig aus. Sie wird abfiltriert und mit wenig Wasser gewaschen. Man preßt und trocknet bei 80⁰ und erhält *eine Ausbeute von rund 100 g = 83 % der Theorie.*

240 g Na_2S + 9 aq.

108 g HCl 30 %ig

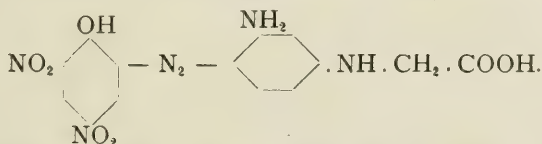
300 cm³ H_2O

2000 cm³ H_2O

400 cm³ HCl 30 %ig

Von den beiden angegebenen Verfahren eignet sich das erste besser für den Großbetrieb, weil man das allmähliche Eintragen der Substanzen besser regulieren kann.

Die Pikraminsäure ist in den letzten Jahren als Azokomponente sehr wichtig geworden. Sie ergibt sehr echte Wollchromfarbstoffe, welche sich vor andern dadurch auszeichnen, daß sie mit der Chromsäure gefärbt werden können. Metachromfarben der A.G.F.A., z. B. Metachrombraun:

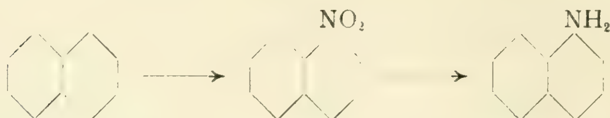


Diese Farbstoffe sind meistens sehr schwer löslich und in trockenem Zustande häufig explosiv. Sie müssen daher mit sehr viel Glaubersalz desintegriert oder als wässerige Teige in den Handel gebracht werden.

Der Diazokörper der Pikraminsäure ist der überhaupt zuerst entdeckte derartige Körper. Er gab die Veranlassung zu den wichtigen Arbeiten von *Peter Grieß.*

α-Nitronaphtalin und α-Naphtylamin*.

Formulierung:



Die Nitrierung des Naphtalins verläuft sehr energisch, so daß man leicht mehrfach nitrierte Produkte erhält. Das zur Verarbeitung kommende Naphtalin soll äußerst rein sein, da sonst die Ausbeute beeinträchtigt wird. Hat man daher kein gutes Naphtalin zur Hand, so empfiehlt es sich, dasselbe zuerst durch Destillation, eventuell durch Erwärmen mit 5 % seines Gewichtes an konzentrierter Schwefelsäure, zu reinigen. Ferner ist es nötig, das Naphtalin so fein zu pulverisieren, daß es durch ein Sieb mit 400 Maschen pro cm^2 hindurchgeht, denn es wird unter seinem Schmelzpunkte nitriert. Zu große Körner werden unter den anzugebenden Bedingungen gar nicht von der Salpetersäure angegriffen.

103 g HNO_3 40° Bé

300 g H_2SO_4 80 %ig

128 g Naphtalin

Man trägt in eine Mischung von 103 g Salpetersäure von 60 % HNO_3 (40° Bé) und 300 g Schwefelsäure von 80 % H_2SO_4 128 g Naphtalin ein. Man rührt ununterbrochen 6 Stunden lang bei 50° und steigert schließlich die Temperatur während einer Stunde auf 60°. Dann kühlt man ab. Das Nitronaphtalin schwimmt als poröser Kuchen auf der Oberfläche der Säure. Es besteht aus ca. 95 % α-Nitroprodukt, etwas unverändertem Naphtalin und sehr wenig Dinitroderivat. Betanitronaphtalin ist nicht oder nur in Spuren vorhanden.

Man schmilzt nun das Rohprodukt mehrmals mit kochendem Wasser, wodurch die Säure vollständig entfernt und zugleich das Naphtalin von den Wasserdämpfen weggeführt

---

* S. auch O. N. Witt; Chem. Ind. (1887), 215.
S. Paul, Z. f. a. Ch. (1897), 145.

wird. Dann gießt man das geschmolzene Produkt in kaltes gut bewegtes Wasser, in welchem es sich in der Form von kleinen Kugeln ausscheidet.

Will man Nitronaphtalin vollständig rein erhalten, so trocknet man es durch Schmelzen bei 120° im Luftofen. Dann versetzt man es mit 10 % seines Gewichtes an Petroläther von Siedepunkt ca. 150° (auch Rohxylol oder Cumol kann verwendet werden). Darauf wird es durch ein glattes Filter warm filtriert und während einiger Zeit verschlossen stehen gelassen. Es entsteht ein Kristallkuchen, den man in einem Baumwolltuch kräftig auspreßt. Diese Reinigungsoperation soll wiederholt werden, bis das Nitronaphtalin den Schmelzpunkt von 61° zeigt. Wir erhalten es dann in Form von gelben glänzenden Kristallen. Ein beträchtlicher Teil des Nitronaphtalins bleibt immer in den Mutterlaugen zurück und kann durch Abtreiben des Lösungsmittels wieder gewonnen werden.

Rohes Nitronaphtalin reduziert man nach Béchamp mit Eisen und wenig Salzsäure. Man darf aber nicht hoch erhitzen, da sonst zu viel Naphtalin zurückgebildet wird. Ganz kann man diese Rückbildung nicht verhindern, wie auch bei der Anilindarstellung, wo sie zwar nur in geringem Maße auftritt.

In den Reduzierbecher aus Eisen mit Ankerrührer bringt man 200 g Eisenspäne und gibt 100 g Wasser und 10 cm^3 konzentrierte Salzsäure von 30 % dazu. Wenn bei 50° die Wasserstoffentwicklung aufgehört hat, fügt man das Nitronaphtalin in kleinen Portionen zu und sorgt durch äußere Kühlung, daß die Temperatur nicht höher steigt. Unter stetem Rühren reduziert man innert 4 Stunden ein Molekül = 173 g Nitronaphtalin, auf lufttrockene Substanz berechnet. Schneller vorzugehen ist nicht ratsam, da sonst unerwünschte Azoverbindungen entstehen können. Das Gemisch wird nun mit so viel Soda versetzt, daß deutlich alkalische Reaktion eintritt; dann kann der Inhalt des Reduziergefässes in eine Schale geschöpft werden. Die Trennung des gebildeten α-Naphtylamins erfolgt auch im Laboratorium am besten durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf. Zu diesem Zweck

200 g Fe
100 g H_2O
10 cm^3 HCl 30 %ig
173 g Nitronaphtalin

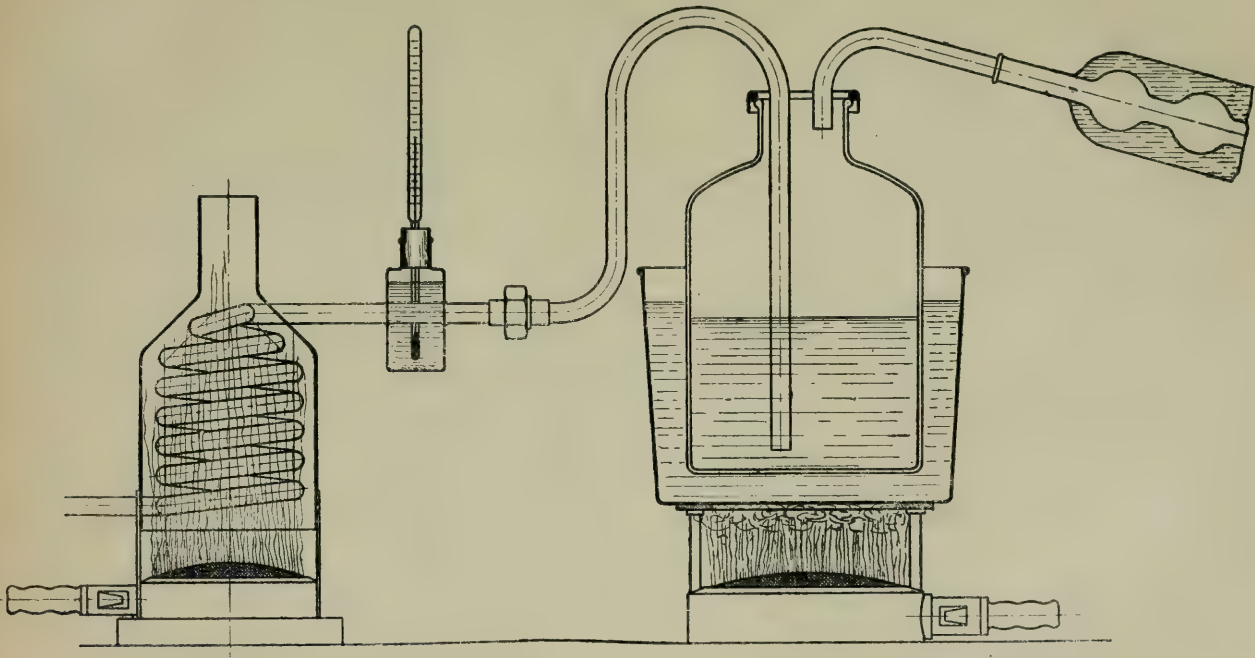


Abbildung 17

Apparatur zum Destillieren mit überhitztem Wasserdampf.

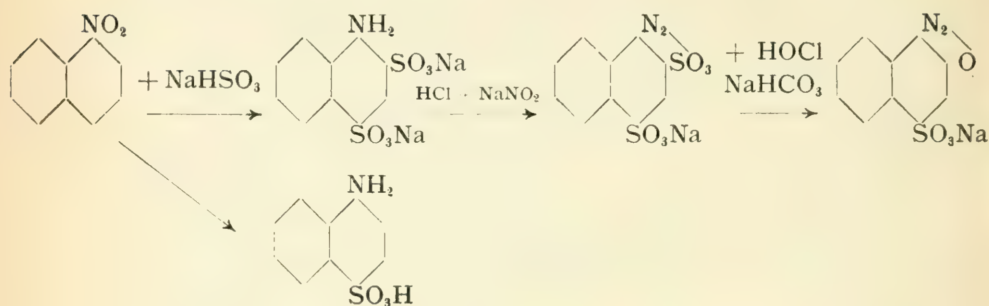
bringt man das Reduktionsprodukt samt Wasser, Eisen und Eisenoxyd in den auf Tafel XIV Abb. 36 abgebildeten Kessel mit Ölbad. Das Wasser wird unter stetem Rühren durch Erhitzen des Ölbades auf ca. 200⁰ vollständig abdestilliert und nachher überhitzter Wasserdampf von gut 250⁰ eingeblasen (Abb. 17)*. Bei flotter Destillation gelingt es leicht, mit einem Teil Wasser einen halben bis einen Teil Naphtylamin überzutreiben. Mit der Base geht auch immer eine kleine Menge an sehr feinem Eisenpulver, Graphit aus dem Gußeisen und Eisenoxyd über. Wenn trotz einer gemessenen Temperatur von 260⁰ Wasserdampf nichts mehr oder nur noch gefärbte Produkte übergehen, ist die Destillation beendet. Sie dauert je nach der Art des Erhitzens 1—1½ Stunden. In dem Kessel bleibt eine schwarze, sehr feine Masse zurück, welche pyrophor ist, also nicht einfach weggeworfen werden kann. Das Naphtylamin wird nach dem Erkalten von der Mutterlauge getrennt, geschmolzen und bei 110⁰ im Luftofen getrocknet. Erst dann schreitet man zur Vacuumdestillation. Die Base wird als vollständig farbloses kristallisiertes Produkt erhalten. *Die Ausbeute aus einem Molekül Naphtalin beträgt ca. 110 g reines α-Naphtylamin, Sm.P. 50⁰.*

Technische Bemerkungen.

a) Nitronaphtalin. Die Abfallsäure der Nitrierung wird zum Teil immer wieder gebraucht. Sie wird mit starker Schwefelsäure einfach wieder auf 80% gestellt. Den verbleibenden Teil verwendet man zum Aussäuern von Alkalischmelzen u. a. m. Bei richtiger Mahlung (Desintegration bei 60⁰) ist es möglich, die Nitrierung zu einer fast quantitativen zu gestalten. Das Nitronaphtalin wird auch zur Darstellung der 1.5-Nitronaphtalin-, bezw. der 1.5-Naphtylaminsulfosäure verwendet. Ferner ist das Nitronaphtalin zuerst von der B.A.S.F. zur Darstellung des Diazokörpers der Amidonaphtolsulfosäure 1.2.4 gebraucht worden. Es gibt, mit

* Die Abbildung zeigt eine schematische Apparatur, ohne Rührer. Damit sich Eisenoxyd und Naphtylamin leicht trenne, empfiehlt es sich zu rühren.

Natriumsulfit erhitzt, die Naphtalindisulfosäure 1.2.4, neben etwas Naphthionsäure. Diese kann diazotiert und mit Natriumbikarbonat und Natriumhypochlorit in den Diazokörper obengenannter Sulfosäure verwandelt werden. Die Formeln geben schematisch diesen bemerkenswerten Reaktionsverlauf wieder (s. D.R.P. 160536).



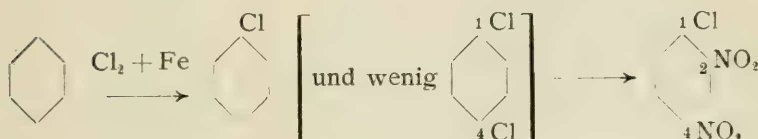
Durch das billigere Verfahren von Sandmeyer ist dieses ebenfalls gute Verfahren verdrängt worden.

b) α-N a p h t y l a m i n. Die Reduktion wird in ähnlichen Apparaten vorgenommen, wie sie schon wiederholt beschrieben wurden. Dagegen kann man wegen der breiigen Konsistenz der Reduktionsflüssigkeit keine Schaufel- oder Propellerrührer verwenden, sondern solche, welche Ankerform haben, wie z. B. einer in Tafel II wiedergegeben ist. Die Wasserdampfdestillation erfolgt in Apparaten, wie sie die Skizze auf Abb. 19 verdeutlicht. Der einströmende Dampf wird fast immer in einem Überhitzer besonders erwärmt. Derartige Apparate werden von verschiedenen Fabriken in guter Ausführung geliefert.

3. Chlorierungen

Chlorbenzol und Dinitrochlorbenzol aus Benzol.

Formulierung:



Die Einführung von Chlor und Brom in aromatische Kohlenwasserstoffe erfolgt in der Technik fast ausschließlich durch direkte Halogenierung. Nur in ganz vereinzelten Fällen benützt man die Reaktion nach Sandmeyer, wie z. B. bei den Chloraldehyden, wo man die reinen Chlortoluole am besten aus den entsprechenden Toluidinen fabriziert (s. S. 112).

Benzol nimmt Chlor in Gegenwart von Überträgern sehr leicht auf. Als Überträger kommt in der Technik nur das Eisen in Betracht. Das beste Eisen ist in diesem Falle nicht Gußeisen, sondern Schmiedeeisen, weil es weniger energisch wirkt.

Man erhitzt in einem Literkolben mit Rückflußkühler 600 g reines trockenes Benzol mit 5 g Schmiedeeisenpulver zum Kochen. Bei 79 ⁰ leitet man unter kräftigem Rühren (Abb. 18 und 18 a) einen trockenen langsamen Chlorstrom. Das Chlor muß, wie immer in solchen Fällen, sorgfältig durch mindestens drei Waschflaschen* und eine Chlorkalzium-

600 g Benzol
5 g Fe

* Sogenannte «Spiralflaschen», bei denen die Gasblasen gezwungen sind, einen langen spiralförmigen Weg durch die Schwefelsäure zu nehmen, sind sehr zu empfehlen.

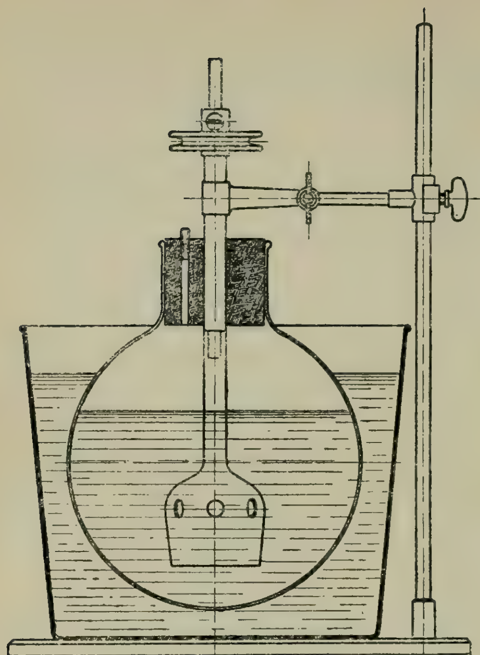


Abbildung 18
Rühren mit Witt'schem Glockenrührer.

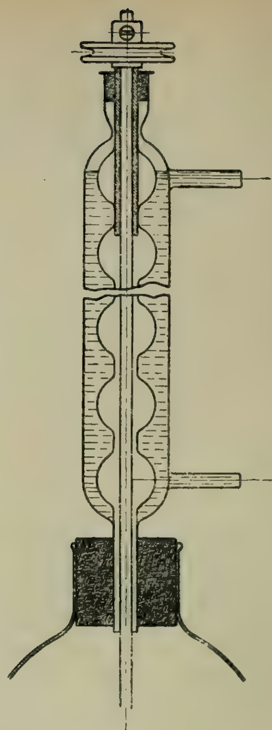


Abbildung 18 a
Erhitzen unter Rückfluß und Rühren mit einem gewöhnlichen Kugelkühler.

röhre getrocknet werden, da jede Spur von Feuchtigkeit Nebenreaktionen verursacht.

Die während des Einleitens entweichende Salzsäure wird in einen Kolben geleitet, dessen Boden mit einer Schicht Wasser bedeckt ist, welche das Salzsäuregas sozusagen vollkommen absorbiert. Das Einleitungsrohr soll nicht in die Flüssigkeit reichen, weil sonst das Wasser sofort in den Chlorierungskolben zurücksteigt. Man leitet nur so lange Chlor ein, daß rund 90 % der theoretisch berechneten Menge verbraucht wird. Geht man zu hoch, dann entsteht zu viel Dichlorbenzol, das bis jetzt nur als Mottenmittel größere

Verwendung findet. Für 600 g Benzol dauert die Chlorierung ca. 5 Stunden, und es muß im Ganzen so viel Chlor verbraucht werden, daß die Gewichtszunahme 260 g beträgt, auch soll man nicht zu rasch einleiten, da sonst zu viel Benzol mitgerissen wird, welches bei der Berechnung nicht unberücksichtigt bleiben darf. Sollte sich das Einleitungsrohr einmal mit Dichlorbenzol verstopfen, so unterbricht man für eine kurze Zeit den Chlorstrom, wodurch sich das Dichlorprodukt rasch wieder auflöst.

260 g Gewichtszunahme = 520 g Chlor

Nach vollendeter Chlorierung läßt man eine Zeitlang absitzen und gießt vom Eisenschlamm ab. Das Gemisch wird nun mit einer Fraktionnierkolonne, die mit Glasperlen gefüllt ist, von mindestens 30 cm Länge rektifiziert. Man erhält annäherungsweise folgende Fraktionen:

Siedepunkt 79–81°	S.P. 81–125°	S.P. 126–133°
3 %	10 % Benzol u. Chlorbenzol	85 % Chlorbenzol

SP. 133–180°	Verlust und Harz
5 % Chlorbenzol und Dichlorbenzol	5 %

Die Fraktion von 126—133° destilliert man noch einmal mit der Kolonne und erhält zum Schlusse *700 g reines Chlorbenzol Siedepunkt 131—132°. Die Ausbeute, bezogen auf wirklich verbrauchtes Benzol, beträgt 90 %.*

Technische Bemerkungen. Chlorbenzol ist ein wichtiges Zwischenprodukt für verschiedene andere Verbindungen geworden (s. Dinitrochlorbenzol). Es wird in Mengen von 2000 und mehr Kilogramm auf einmal erzeugt und zwar in Gußeisenkesseln mit Rührwerk und Rückflußkühler. Die Rektifikation wird sehr scharf ausgeführt und zwar kommen immer mehr die Kolonnen nach *Kubierschky* in Aufnahme, weil sie gegenüber den alten Kapselkolonnen viel leistungsfähiger sind. Die Gase durchströmen fast ohne Widerstand die ganze Länge der Kolonne und werden durch die entgegenströmende Flüssigkeit gründlich gewaschen (dephlegmiert). Auch andere Konstruktionen sind verbreitet, so die billige und wirkungsvolle *Raschigkolonne,* bei welcher die Gase durch einen Turm streichen, der mit Ringen gefüllt ist, die gleiche Höhe und Durchmesser haben. Diese Ringe legen sich daher ganz

unregelmäßig in den Turm und bilden eine große Oberfläche, ohne zu großen Widerstand zu bereiten. Tafel IX zeigt derartige Rektifizierkolonnen, welche auch für ununterbrochenen Betrieb eingerichtet werden können. Es ist möglich, die Trennung so scharf zu gestalten, daß die Ausbeute, berechnet auf verbrauchtes Benzol, an reinem Destillat bis auf 96 % steigt.

Die bei solchen Chlorierungen entstehende Salzsäure kondensiert man in den wohlbekannten Bonbons. Einen kleinen Chlorgehalt neutralisiert man durch Zugabe von etwas Natriumbisulfit. Diese «Chlorierungssalzsäure» spielt in den Farbenfabriken eine beträchtliche Rolle. Sie stellt sich billig und ist sehr rein.

Dinitrochlorbenzol aus Chlorbenzol.

Die Nitrierung des Chlorbenzoles verläuft sehr leicht. Man nitriert zuerst nur bis zum mono-Nitrochlorbenzol, genau wie bei der Darstellung des Dinitrobenzoles angegeben wurde. Es entsteht ein Gemisch von ortho- und para-Derivat, welches nicht leicht zu trennen ist, da die Siedepunkte sehr nahe beieinander liegen (243 und 242° für ortho und para respektive).

Die Trennung erfolgt daher immer durch Ausfrieren, Schleudern und Destillation im Vacuum mit sehr hohen Kolonnen. Diese Operation kann im Laboratorium nicht exakt ausgeführt werden, dagegen gelingt es leicht, aus dem rohen Gemisch der beiden Nitrochlorbenzole einen großen Teil des para-Produktes in reinem Zustande durch Ausfrieren und Abpressen zu gewinnen. Die Nitrochlorbenzole sind sehr giftig. Die Zentrifugen, in welchen das Produkt geschleudert wird, müssen daher sehr sorgfältig gebaut sein (dicht schließend mit Gasabzug), genau wie jene, in welchen z. B. Schießbaumwolle mit Alkohol entwässert wird.

Wir verzichten daher auf die Darstellung der Mononitroprodukte und nitrieren das Gemisch sofort weiter.

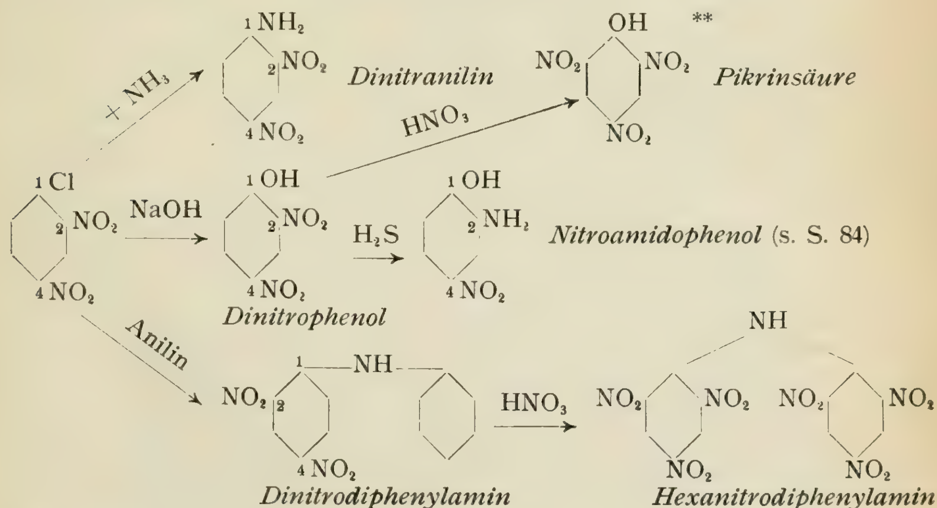
350 g Mischsäure 50 % HNO_3

113 g Chlorbenzol

Man bringt in ein Nitriergefäß aus Eisen (Abbildung 2) 350 g Mischsäure von 50 % HNO_3 und tropft in diese unter sehr gutem Rühren 113 g Chlorbenzol, wobei die Temperatur unter 5° gehalten wird. Wenn alles eingetragen ist, rührt

man noch eine Stunde bei 5—10⁰. Dann geht man langsam auf 50⁰ und beläßt eine weitere Stunde auf dieser Temperatur. Darauf tropft man sehr vorsichtig noch 350 g konzentrierte Schwefelsäure zu dem immer stark gerührten Gemische und erwärmt zum Schlusse ½ Stunde auf 115⁰. Nach dem Erkalten wird die Nitriermasse in 2 Liter Wasser gegossen, wo sie sofort zu einem hellgelben Kuchen erstarrt. Dieser wird von der Mutterlauge getrennt, unter Wasser geschmolzen, damit alle Säure entfernt wird, und ist dann chemisch rein*. *Die Ausbeute ist 200 g aus 113 g Chlorbenzol, Sm.P. 51⁰.* 350 g H_2SO_4 66⁰ Bé

Technische Bemerkungen. Die Fabrikation des Dinitrochlorbenzoles hat ganz ungeahnte Dimensionen angenommen. Es dient zur Darstellung des Schwefelschwarz T (s. d.) und anderen wichtigen Farbstoffen. Ferner ist es das Ausgangsmaterial für eine ganze Reihe von Kondensationsprodukten, welche dadurch gewonnen werden, daß man das leicht bewegliche Chloratom durch



* Ich möchte vor den sehr unangenehmen Eigenschaften des Dinitrochlorbenzoles warnen. Es erzeugt, und ganz besonders ist das bei seinen Lösungen der Fall, Ekzeme und unerträgliches Jucken.

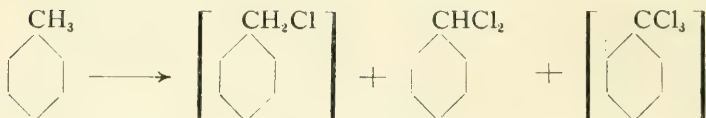
** Pikrinsäure kann in diesem Fall auch über das Pikrylchlorid dargestellt werden.

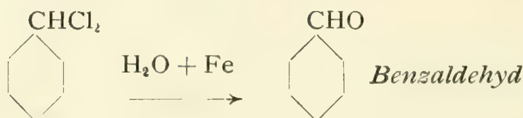
basische und andere Reste ersetzt. So wird aus ihm das Hexanitrodiphenylamin * gewonnen, welches einer der wirksamsten Sprengstoffe der Gegenwart ist (Torpedos). Auch kann man daraus das Dinitroanilin, das Dinitrophenol sowie auch die Pikrinsäure leicht herstellen. Die hier gegebenen Formeln (S. 109) stellen nur einen ganz kleinen Teil der wirklich benützten Möglichkeiten dar.

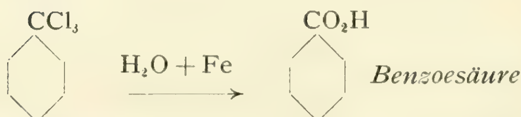
Wir haben gesehen, daß man im Laboratorium, zwecks glatter Nitrierung, einen Überschuß von 30 % an Salpetersäure anwendet. In der Technik gelingt es, mit einem viel kleineren Überschuß auszukommen, und dieser wird zudem schließlich vollkommen wiedergewonnen, indem man die Abfallsäure in Denitriertürmen mit Wasserdampf in Schwefelsäure und Salpetersäure trennt. Das Dinitrochlorbenzol stellt sich auf weniger als 90 Cts. pro kg.

Benzalchlorid und Benzaldehyd aus Toluol.

Formulierung:







455 g Toluol
10 g PCl_5
355 g Chlor (Gewichtszunahme)

Benzalchlorid. In einem Literkolben mit Rührwerk und Rückflußkühler erhitzt man 455 g (= 5 Mol.) trockenes Toluol und 10 g Phosphorpentachlorid zu Kochen und leitet so lange trockenes Chlor ein, bis die Gewichtszunahme 355 g beträgt**.

---

* S. über dessen Fabrikation: Zeitschr. f. das gesamte Spreng- und Schießwesen (1913) **8**, 205 und 251, Carter.

** Sonnenlicht oder das «Uviollicht» erleichtert die glatte Chlorierung in der Seitenkette ungemein, ganz besonders bei Chlortoluolen (s. S. 112 ff.).

Dies dauert ungefähr 6 Stunden. Das entstandene Gemisch von unverändertem Toluol, Benzyl-, Benzal- und Benzotrichlorid wird in der Glasperlenkolonne rektifiziert und die Fraktion von 160—225 ⁰ gesondert aufgefangen. Sie enthält in der Hauptsache Benzalchlorid von Siedepunkt 204 ⁰, ferner wenig Benzyl- und Benzotrichlorid. Durch genaue Fraktionnierung gelingt es besonders in der Technik, diese einzelnen Bestandteile befriedigend zu trennen.

Benzaldehyd. Das zur Darstellung von Benzaldehyd verwendete Benzalchlorid soll von Benzylchlorid frei sein und muß daher zuerst sorgfältig rektifiziert und der Anteil, welcher unter 180 ⁰ übergeht, entfernt werden.

161 g (= 1 Mol.) Benzalchlorid, welches etwas Benzotrichlorid enthält, wird in einem kleineren Glaskolben mit 0,5 g Eisenpulver während einer halben Stunde unter Rühren auf 30 ⁰ erwärmt. Dann gibt man 25 cm^3 Wasser hinzu und erhitzt vorsichtig, bis bei ca. 100 ⁰ die Entwicklung von Salzsäure beginnt. Die Reaktion geht nun einige Zeit von selbst weiter und wird durch gelindes Erwärmen zu Ende geführt. Dann gibt man so viel Soda hinzu, daß Lakmus deutlich blau wird und treibt das Benzaldehyd mit Wasserdampf über. Nach dem Filtrieren versetzt man den Kolbenrückstand bis zur bleibenden mineralsauren Reaktion mit Salzsäure, worauf die gebildete Benzoesäure beim Erkalten rein weiß ausfällt. Das Dampfdestillat enthält neben Benzaldehyd noch einige andere Produkte, welche durch fraktionnierte Destillation nicht vollständig entfernt werden können. Daher löst man es in Bisulfit von 25 % SO_2 auf und trennt nach längerem Stehen von den öligen Bestandteilen. Man braucht je nach der vorhandenen Wassermenge 250—350 g Natriumbisulfit. Die geklärte Flüssigkeit versetzt man so lange mit Soda oder Natronlauge, bis deutlich alkalische Reaktion eintritt, trennt wieder im Scheidetrichter und destilliert schließlich bei gewöhnlichem Drucke. *Die Ausbeute an Benzoesäure beträgt ca. 12 g, jene an Benzaldehyd bis 80 g (S.P. 178—179 ⁰).*

161 g $C_6H_5CHCl_2$
0,5 g Fe
25 g H_2O

ca. 20 g Na_2CO_3

ca. 300 g $NaHSO_3$ 25 % SO_2

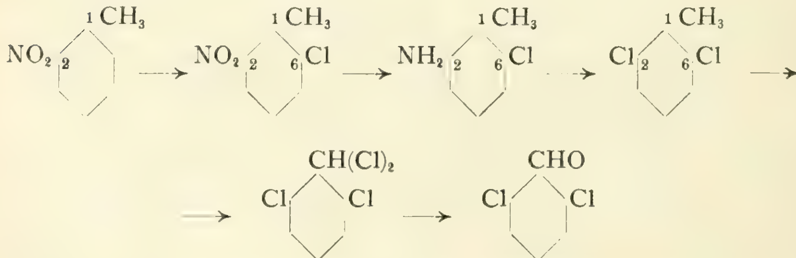
Technische Bemerkungen. Das Toluol kann im Gegensatz zum Benzol nicht in eisernen Gefässen chloriert werden, weil in Gegenwart von Eisen das Chlor in den Benzolkern eintritt. Daher ist man genötigt, Emaille oder Glas für solche Chlorierungen zu verwenden (s. unter Dichlorbenzaldehyd S. 112 ff.). Den Zusatz von Phosphorpentachlorid läßt man häufig weg, da er nur beschleunigend wirkt, also nicht wesentlich ist. Die Zersetzung des Benzalchlorides erfolgt in Apparaten aus Kupfer und die Trennung des Benzaldehydes in großen verbleiten Scheidetrichtern mit Schauglas. Die obenbeschriebene Darstellungsmethode (D.R.P. Nr. 85493) hat die alte, bei welcher man von Benzylchlorid ausging und dieses mit Wasser und Bleinitrat in Benzaldehyd überführte, ganz verdrängt.

Es wird aber ein anderes Verfahren, welches die Bildung von Benzoesäure, dem kostbareren Produkt, in weitgehendem Maße begünstigt, ebenfalls in großem Maßstabe ausgeübt. Es besteht in der Oxydation von Toluol in konzentrierter Schwefelsäure mit Braunstein oder Manganit (s. Xylenblau A.V.)

Das Benzaldehyd ist nicht nur ein Zwischenprodukt für verschiedene Farbstoffe, sondern es wird in noch stärkerem Maße zur Parfümierung der sogenannten Mandelmilchseife verwendet. Billigere Sorten derartiger Seifen werden aber mit Nitrobenzol (Mirbanöl) verfälscht und man erkennt diese Fälschung an dem Gelbwerden der Seife.

2.6-Dichlorbenzaldehyd aus ortho-Nitrotoluol.

Formulierung:



a) Chlornitrotoluol aus ortho-Nitrotoluol.

Der beste Katalysator zur Einführung von Chlor in o-Nitrotoluol ist das Eisen, und zwar die sogenannten Stahl-

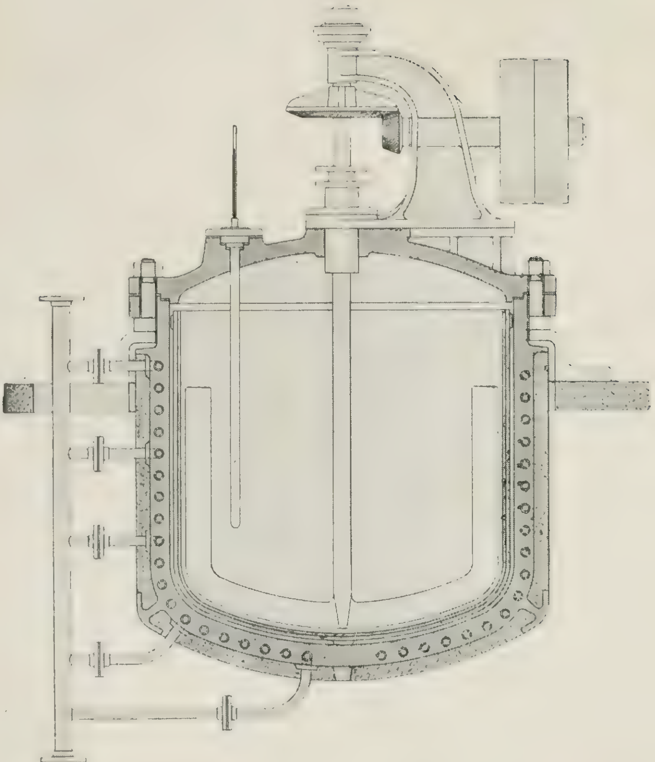


Abbildung 23

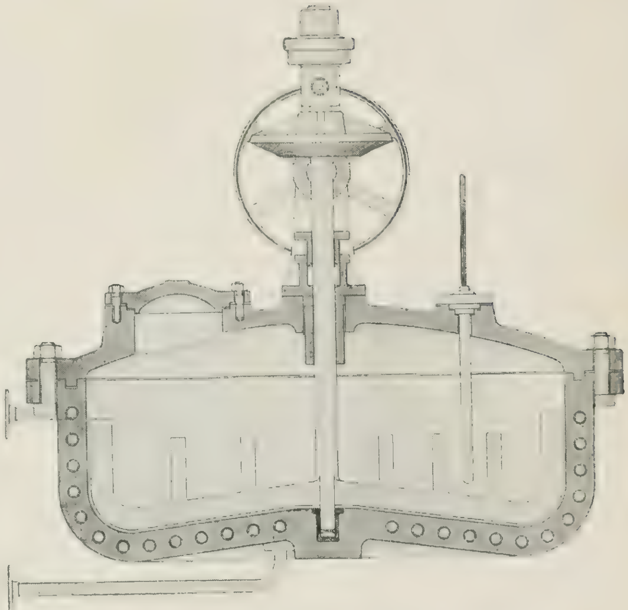


Abbildung 24

Kessel mit Dampf- resp. Heißwasserheizung, System Frederking.

späne, wie man sie in der Haushaltung braucht. Eisenfeile und Graugußspäne wirken zu energisch, und es entsteht neben 2.6-Chlornitrotoluol eine beträchtliche Menge (bis 50 %) 2.5-Chlortoluol, das keinen guten Farbstoff liefert.

137 g o-Nitrotoluol
76 g (38 g) Cl_2

Man bringt in einen Glaskolben von 1/2 Liter Inhalt 1 Mol. = 137 g vollständig trockenes o-Nitrotoluol, gemischt mit 20 g zerschnittenen Stahlspänen, und leitet unter energischem Rühren so lange trockenes Chlor ein, bis die Gewichtszunahme genau 38 g beträgt. Die Temperatur steigt bis 40°, die Zeit der Chloraufnahme dauert rund 3 Stunden. Darauf läßt man stehen, filtriert vom Eisenschlamm ab und destilliert das Rohprodukt im Vacuum. Man erhält bei 11 mm Druck neben einem Rest von Harzen folgende Fraktionen:

100—107° ca. 3 g 107—114° ca. 152 g.

Der Rest beträgt ungefähr 8 g.

Will man das Produkt reinigen, so kann man noch einmal im Vacuum mit einer Perlenkolonne destillieren. Das so erhaltene Chlornitrotoluol enthält noch ca. 10 % 2.5- und 2.5.6-Derivat, die man nicht leicht entfernen kann. *Die Ausbeute beträgt rund 94 %.* Dadurch, daß wir einen Überschuß von 10 % an Chlor nahmen, haben wir das 2.5-Chlortoluol zum größten Teil in das 2.5.6-Dichlortoluol verwandelt, das im wesentlichen die gleichen Eigenschaften zeigt wie das 2.6-Produkt*.

b) 2.6-Chlortoluidin.

100 g Nitrochlortoluol
100 g Fe
200 cm³ H_2O
20 g HCl 30 %ig
20 g $NaCO_3$

Die Reduktion des Nitrochlortoluols erfolgt nach Béchamp. Man tropft 100 g Nitrokörper innert zwei Stunden bei Kochtemperatur unter stetem Rühren auf 100 g feinstes Eisen, 200 cm³ Wasser und 20 g rohe Salzsäure. Dann setzt man den Apparat in ein Ölbad, gibt 20 g Soda zu, erhitzt

* Die Behauptung von Jansen (C. 1110 (**1900**), daß das 2.6-Dichlortoluol in zwei Modifikationen bestehe, ist irrig. Das vermeintliche Isomere ist nichts anderes als 2.5-Nitrochlortoluol.

mit absteigendem Kühler auf eine Badtemperatur von 200° und destilliert das Chlortoluidin mit Wasserdampf von 140°. Es gelingt leicht, mit höchstens 3 Teilen Wasser alle Base überzutreiben. Dann trennt man im Scheidetrichter. Zur Reinigung destilliert man im Vacuum, S.P. bei 10 mm Druck 105—110°, bei gewöhnlichem Druck 240°.

Die Destillation ist nicht dringend nötig, sondern nur für die Entfernung allen Eisens empfehlenswert. *Die Ausbeute beträgt gegen 94 % der Theorie.*

c) 2.6-Dichlortoluol.

160 g Chlortoluidin
450 g HCl 30 %ig
1 Liter H_2O
70 g $NaNO_2$

Man löst 1 Mol. = 160 g Chlortoluidin in 1 Liter Wasser und 450 g Salzsäure von 30 % bei 80° und läßt die Lösung unter Umrühren auf 30° erkalten. Dann gibt man so viel Eis zu, daß die Temperatur weiter auf 5° fällt. Ein Teil des Chlorhydrates fällt aus und man diazotiert mit 70 g 100 %igem Natriumnitrit, gelöst in 200 cm³ Wasser (s. allgemeine Angaben). Die Temperatur darf bis 16° steigen, das Volumen soll rund 1,4 Liter betragen. Wenn die Reaktion auf Nitritpapier auch nach 10 Minuten bestehen bleibt, kann man die Diazotierung als beendet ansehen. Die Diazoniumlösung läuft nun in einer halben Stunde in eine Kupferchlorürlösung, die man aus 200 g Kupfervitriol, gelöst in 800 cm³ Wasser, und 200 g Kochsalz durch Einleiten von schwefliger Säure darstellt. Das überschüssige SO_2 muß zuerst aus der Chlorürlösung weggekocht werden *.

200 g $CuSO_4$, + 5 H_2O
200 g NaCl + SO_2

Die Kupferlösung kocht man am besten in einem Steinguttopf durch Einleiten von Dampf und läßt unter mechani-

* Kupferchlorürlösung kann auch folgendermaßen erhalten werden: Man löst 100 g Kupfersulfat in einem halben Liter Wasser, gibt ca. 50 g Zinkstaub hinzu, wodurch alles Kupfer gefällt wird, und schüttet die obenstehende Flüssigkeit ab. Dann erwärmt man das Zementkupfer so lange mit verdünnter Salzsäure, bis alles Zink herausgelöst ist, gibt 100 g Kochsalz und nochmals eine Lösung von 100 g Kupfervitriol zu und erwärmt eine Viertelstunde auf 80°.

schem Rühren die Diazoniumlösung zulaufen. Damit kein Dichlortoluol verloren geht, muß das Gefäß gut zugedeckt sein, auch darf die Temperatur 95 ⁰ nicht übersteigen. Dann bringt man die zersetzte Lösung in einen Glaskolben von 4 Liter Inhalt und treibt das Dichlortoluol mit Dampf ab. Es gehen rund 160 g über, also 88 % der theoretischen Menge. Das so erhaltene Produkt ist nicht rein genug. Es wird daher im Scheidetrichter zuerst mit 5 % Schwefelsäure von 66 ⁰ Bé durchgeschüttelt, dann mit Wasser gewaschen und darauf zwei Mal mit Natronlauge von 40 % gereinigt. Zum Schlusse wird es destilliert. Es geht bei 185—192 ⁰ über, bei 192—199 ⁰ folgt eine weitere Fraktion von Isomeren, die meistens mit der Hauptfraktion verarbeitet werden. *Die Ausbeute an ganz reinem Dichlortoluol beträgt gegen 70 %, auf Nitrotoluol berechnet.*

d) 2.6-Dichlorbenzalchlorid.

Die Chlorierung des Dichlortoluols zum Dichlorbenzalchlorid ist im Laboratorium sehr einfach. Man leitet in das siedende, trockene Dichlortoluol, wenn möglich im Sonnenlichte, so lange Chlor ein, bis die Gewichtszunahme auf 160 g genau 71 g beträgt. Die Chlorierung ist mit dieser Menge in 2 Stunden leicht zu bewerkstelligen. Das Gefäß muß mit einem sehr guten Rückflußkühler versehen sein, damit die entweichende Salzsäure kein Benzalchlorid mitreißt. Da das zur Verwendung kommende Dichlortoluol meistens nicht ganz rein ist, destilliert man es im Vacuum. Es gehen bei 16 mm bei 116—119 ⁰ ca. 1 %, *bei 120—130 ⁰ ca. 95 % Dichlorbenzalchlorid* über, der Rest sind Harze und höher chlorierte Produkte. Bei gewöhnlichem Drucke siedet 2.6-Dichlorbenzalchlorid bei 250 ⁰.

160 g Dichlortoluol
142 (71) g Chlor

e) Die *Verseifung des 2.6-Dichlorbenzalchlorids* verläuft viel schwieriger als jene des gewöhnlichen Benzalchlorides. Im Gegensatz zu diesem läßt es sich weder mit Wasser und

Eisen, noch mit Kalk oder Kaliumhydroxyd, selbst unter Druck bei 150⁰, verseifen. Durch konzentrierte Schwefelsäure dagegen gelingt es, das gewünschte Aldehyd zu gewinnen. Dabei verharzt allerdings ein beträchtlicher Teil.

100 g Dichlorbenzalchlorid

200 g H_2SO_4 66⁰ Bé

Man verrührt 100 g 2.6-Dichlorbenzalchlorid mit 200 g Schwefelsäure von 66⁰ Bé während 12 Stunden bei 55⁰. Dann schüttet man die Lösung in einen Liter Wasser, gießt von der verdünnten Schwefelsäure ab und destilliert im Wasserdampf. Man erhält so *ca. 30 g reines 2.6-Dichlorbenzaldehyd vom Schmelzpunkte 71⁰.*

Technische Bemerkungen. Das 2.6-Dichlorbenzaldehyd ist in den letzten Jahren ein ziemlich wichtiges Zwischenprodukt geworden, da es das Ausgangsmaterial für mehrere Farbstoffe der Aurinreihe bildet (Eriochrom-Azurol etc.). Es ist auch technisch recht interessant, weil es durch drei Arten von Chlorierungen entsteht. Die beiden ersten Chlorierungen bieten auch im Großen keinerlei Schwierigkeiten, wogegen die dritte nicht leicht zu bewerkstelligen ist. Sie scheitert oft an der Unzulänglichkeit großer Glasgefässe. Eisen, Kupfer, Zinn etc. können nicht gebraucht werden; Email springt bei so hohen Temperaturen. Man sieht sich daher gezwungen, die Chlorierung auf viele kleine Glasballons von 10—15 Liter zu verteilen, welche im Sandbade über Gas, oder nach Frederking geheizt werden. Die Dampfheizung bietet bei dem häufigen Bruche des Glases den besten Schutz gegen Feuersgefahr, jedoch entstehen in den mit Dampf geheizten Stahlrohren so hohe Drucke (200 Atm.), daß Explosionen nicht ausgeschlossen sind. Man zieht daher doch das einfache Sandbad vor.

Neuerdings hat man auch versucht, die Einführung des Chlores in die Seitenkette durch Einwirkung von ultravioletten Strahlen, mit der *Uviol-Lampe,* zu bewerkstelligen. Dies gelingt aber auch nur, wenn keine Spur von Eisen in das Reaktionsgemisch gelangt. Sogar der minimale Eisengehalt der Quarzlampe, Eisenspuren in den Porzellangefässen oder der rosthaltige Fabrikstaub können Anlaß zu schweren Störungen geben. Ferner soll die Temperatur anfangs niedrig sein und dann am besten auf 100⁰ erhöht werden.

Die Chlorierung von 2.6-Dichlortoluol ist eines der wenigen technischen Beispiele von der Anwendung der Sandmeyer'schen Reaktion. Man stellt meines Wissens auf diesem Wege nur noch den 2-Chlorbenzaldehyd dar. Das Chloratom in derartigen Ver-

bindungen ist leicht durch die Sulfogruppe ersetzbar, wenn man die Chloraldehyde mit neutralem Sulfit auf 150° erhitzt. In Orthostellung sulfurierte Benzaldehyde geben alkaliechte Triphenylmethanfarbstoffe (Patentblau, Erio Glaucin, Xylenblau).

Im Großen verzichtet man auf die Destillation der verschiedenen Zwischenstadien. Einzig das Dichlortoluol muß zur vollständigen Trocknung destilliert werden.

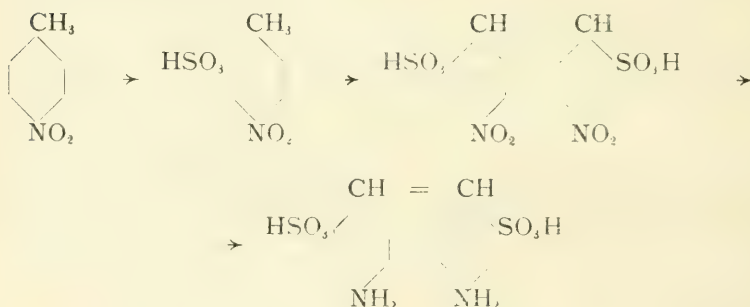
Die anderen Verbindungen genügt es, in homogen verbleiten Scheidetrichtern von den Mutterlaugen zu trennen. Die Kupferlösungen werden immer wieder mit Zinkstaub auf Kupferchlorür verarbeitet, und der Verlust bei einer Operation übersteigt selten 2 %.

4. Oxydationen*

Dinitrostilbendisulfosäure und Diamidostilbendisulfosäure aus p-Nitrotoluol.

(Zusammenoxydieren von zwei Molekülen.)

Formulierung:



a) Dinitrostilbendisulfosäure.

100 g p-Nitrotoluol
280-320 g Oleum 25 %ig
300 g Wasser
300 g Eis
250 g NaCl
50 g Soda
2 l Wasser
160 g NaOH 35 %ig
1700 g NaOCl 5 %ig = 85 g NaOCl 100 %ig
300 g NaOH 35 %ig

100 g p-Nitrotoluol werden genau wie Nitrobenzol sulfuriert und als Natronsalz abgeschieden. Den Preßkuchen löst man in Soda und 500 cm³ Wasser bei 60 °. Der Verbrauch an Soda beträgt ca. 50 g, sollte er höher sein, so wurde zu schwach abgepreßt. Die Lösung wird vom Eisenoxyd, das fast immer vorhanden ist, filtriert und auf 2 Liter und 50 ° gestellt. Zu der bewegten Flüssigkeit tropft man innert ½ Stunde 160 g Natronlauge von 35 %, wobei sich kein Natronsalz der Sulfosäure ausscheiden darf. Dann gibt man ebenfalls tropfenweise innert 10 Stunden eine Mischung von 1700 g Natriumhypochlorit von ca. 5 % NaOCl und 300 g Natronlauge von 35 % hinzu. Der Gehalt an Hypochlorit ist

* Siehe auch Malachitgrün und Xylenblau V. S.

titrimetrisch genau zu bestimmen. Es darf nicht vergessen werden, daß nur solche Hypochloritlösungen haltbar sind, welche mindestens 5 % NaOH im Überschuß enthalten, was bei der Herstellung der Hypochloritlösung besonders zu beachten ist. Die Temperatur darf nicht höher als 56 ° steigen, da sich sonst gelbe Farbstoffe der *Mikadoreihe* bilden. Man läßt nun bei 55 ° mindestens 24 Stunden stehen und es soll während der ganzen Zeit mit Jodkaliumstärkepapier deutlich freies Chlor (Hypochlorit) nachzuweisen sein. Dann kühlt man die Lösung auf 15 °, gibt noch 400 g Kochsalz zu und läßt einen Tag stehen. Die Dinitrostilbendisulfosäure als Natronsalz scheidet sich als gelber, kristallisierter Niederschlag aus, wird filtriert und mit ganz wenig Salzwasser gewaschen. *Die Ausbeute beträgt ca. 100 g rohes Salz.*

400 g NaCl

b) Reduktion zur Diamidostilbendisulfosäure.

Man löst das schwer lösliche Natronsalz in 300 cm^3 heißem Wasser, indem man gleichzeitig die freie Natronlauge mit wenig verdünnter Salzsäure neutralisiert. Diese Lösung läuft in einer halben Stunde auf 200 g Eisenspäne, die mit 20 cm^3 Essigsäure von 40 % angeätzt sind. Die Reduktion erfolgt nach bekanntem Schema (siehe z. B. Seite 59).

ca. 300 cm^3 H_2O
wenig HCl
200 g Fe
20 cm^3 Essigsäure 40 %ig
ca. 15 g Soda
ca. 100 g HCl 30 %ig

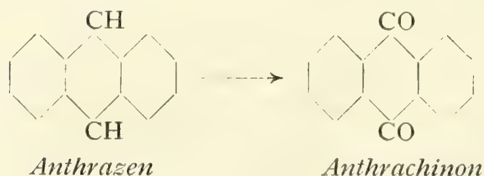
Die geklärte Lösung wird mit Salzsäure stark kongosauer gemacht, worauf die Diamidostilbendisulfosäure als gelblichweißer, feinkristallisierter Niederschlag ausfällt. Er wird nach 10 Stunden abfiltriert und gründlich ausgewaschen. *Die Ausbeute an Sulfosäure beträgt auf 100 g p-Nitrotoluol ca. 75 g 100 %iges Produkt.* Sie kann, im Gegensatz zu der analog zusammengesetzten 2.2′-Benzidindisulfosäure, nicht gut indirekt diazotiert werden.

Technische Bemerkungen. Die hier beschriebene Darstellungsmethode der Diamidostilbendisulfosäure wurde zuerst von *Green* angegeben und hat mit dem Sinken des Chlorpreises jene von *Leonhardt* vollkommen verdrängt. Die alte Methode bestand in der Reduktion der Mikadogelb, welche durch Einwirkung von

konzentrierter Natronlauge auf p-Nitrotoluolsulfosäure erhalten werden. Dabei entstehen aber im allerbesten Falle nur 48 % der theoretischen Menge an Diamidosäure und man verbraucht große Mengen von Zinkstaub oder auch Schwefelammonium zur Reduktion. Auch alles Ätznatron geht vollkommen verloren, während man bei dem Verfahren von Green Natronlauge, Chlorat und Kochsalz gut zurückgewinnen kann. Auch ist das Green'sche Produkt viel reiner; es enthält, wenn nicht zu konzentriert gearbeitet wird, gar keine Diamidodibenzyldisulfosäure, durch welche das Chrysophenin bedeutend schwächer wird. Einen Gehalt an Dibenzylderivat erkennt man leicht an zwei Reaktionen. Erstens ist der Farbstoff aus H-Säure und Dibenzylsäure viel röter als derjenige aus dem Stilbenderivat, und zweitens wird das «Chrysophenin» aus Dibenzylderivat mit Mineralsäuren nicht rein blau, sondern fast rotviolett. Einen verhältnismäßig kleinen Gehalt an Diamidodibenzyldisulfosäure kann man durch Vergleich mit einwandfreiem Farbstoff sofort erkennen. Die Oxydation zur Dinitrosäure erfolgt in Betonkufen. Es ist zu beachten, daß ein sehr kleiner Gehalt an Eisen oder gar Kupfer die Hypochloritlösung sofort zersetzt, auch Holz kann aus diesem Grunde nicht verwendet werden.

Anthrachinon aus Anthrazen.

Formulierung:



Anthrazen *Anthrachinon*

Zur Darstellung von Anthrachinon soll nicht zu unreines Anthrazen verwendet werden, weil sonst zu viel Chromsäure verbraucht wird. Die Teerdestillerien liefern heute ein Produkt von 80—92 % Reingehalt, der nach bekannten Methoden ermittelt wird (s. Lunge, «Untersuchungsmethoden»). Die Handelsware wird immer aus Pyridin kristallisiert.

Vor der Oxydation muß das Anthrazen immer mit überhitztem Wasserdampf von ungefähr 200 ^{0} sublimiert werden, weil nur auf diese Art eine genügend feine Verteilung erreicht wird.

300 g sublimiertes, noch feuchtes Anthrazen (auf 100 $^0/_0$ige Ware berechnet) werden in einem großen verbleiten Eisengefäß mit 6 Liter Wasser verrührt und zugleich 600 g Natriumbichromat* darin aufgelöst. Man erhitzt auf einem Fletcherofen auf 80 ^{0} und tropft innert 10 Stunden 1800 g 50 $^0/_0$ige Schwefelsäure zu. Es soll immer deutlich Chromsäure vorhanden sein, und das Gemisch muß mit einem Holz- oder Glasrührer gerührt werden. Zum Schlusse kocht man zwei Stunden, wobei das verdampfende Wasser ersetzt wird. Man filtriert ab und wäscht gründlich aus. Die Mutterlauge kann auf Chromalaun oder Chromisulfat verarbeitet werden.

300 g Anthrazen 100 $^0/_0$ig

600 g $Na_2Cr_2O_7$

1800 g H_2SO_4 50 $^0/_0$ig

Das scharf getrocknete Rohanthrachinon enthält noch etwas unverändertes Anthrazen neben anderen Verunreinigungen. Es wird zur weiteren Verarbeitung weitgehend gereinigt. Zuerst entfernt man durch teilweise Sulfuration die meisten Verunreinigungen und destilliert zum Schluß noch einmal mit überhitztem Wasserdampf.

Das pulverisierte, trockene Rohanthrachinon wird mit dem 2½fachen Gewichte an Schwefelsäure von 66 ^{0} Bé auf 120 ^{0} so lange erwärmt, als sich schweflige Säure entwickelt. Nach ungefähr drei Stunden gießt man das Gemisch in die dreifache Menge Wasser, filtriert und wäscht gründlich aus. Dann sublimiert man das gereinigte Anthrachinon mit Wasserdampf von 240—260 ^{0}. Es wird als feines, ganz schwach gelbes Pulver erhalten (Apparatur s. Abb. 17). *Die Ausbeute an Trockenware beträgt auf 100 Teile Reinanthrazen rund 106 Teile sublimiertes, 100 $^0/_0$iges Anthrachinon.*

---

* Das Natriumbichromat wird im Handel fast immer mit Glaubersalz auf den CrO_3-gehalt des Kaliumsalzes eingestellt, was zu beachten ist.

Technische Bemerkungen. Die Oxydation des Anthrazens wird in der Technik in verbleiten Holz- oder homogen verbleiten Eisengefässen von sehr großen Dimensionen vorgenommen. Kufen von 15—25000 Liter Inhalt sind keine Seltenheit. Das Chromisulfat, das als Nebenprodukt abfällt, spielt in der Berechnung eine wichtige Rolle, da es in der Chromledergerberei Verwendung findet.

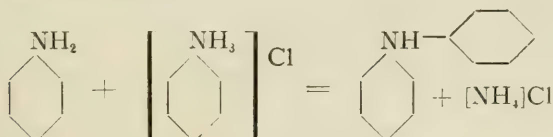
Versuche, das Anthrachinon z. B. mit salpetrigen Gasen und Luft zu gewinnen, sind nicht an den technischen Schwierigkeiten, sondern an kaufmännischen Erwägungen gescheitert. Die B.A.S.F. hat beispielsweise die Oxydation des Anthrazens im ganz Großen mit N_2O_3 in Dampfform versucht, mußte aber nach kurzer Zeit wieder zu dem alten Verfahren zurückkehren, weil die Lederkunden unbedingt mit Chromisulfat versorgt werden wollten, das man auf andere Weise nicht so billig erhält. Dagegen soll die Fabrik Griesheim Elektron die neue Methode erfolgreich ausüben. Auch für die Schweiz käme unter Umständen dieses Verfahren in Betracht, da es unabhängig vom ausländischen Chromeisenstein ist. Sollte die Chromledergerberei durch neue, künstliche Gerbstoffe zurückgedrängt werden, dann ist mit Sicherheit darauf zu rechnen, daß die gute Chromsäuremethode mit der Zeit verschwinden wird.

Die Destillation des Anthrazens und Anthrachinons wird in Apparaten vorgenommen, die denen für Diphenylamin sehr ähnlich sind (s. S. 125). Dagegen kondensiert man den Dampf in großen Kammern von ca. 3 × 3 × 5 m, indem man kaltes Wasser mit einer Brause einspritzt. Der Boden der Kammer ist mit feinem Kaliko überzogen, durch den das Wasser abläuft und auf dem das Sublimat liegen bleibt.

5. Kondensationen

Diphenylamin aus Anilin und Anilinsalz.

Formulierung:



Man erhitzt 93 g Anilin und 93 g Anilinchlorhydrat (Anilinsalz) in einem emaillierten Autoklaven mit emailliertem Thermometerrohr während 20 Stunden auf 230°. Der Druck steigt auf rund 6 Atmosphären. Wenn man kein emailliertes Thermometerrohr hat, genügt es auch, einfach auf Druck zu heizen und die Außentemperatur des Ölbades zu beobachten. Diese ist ca. 25° höher als die wirkliche Innentemperatur. Nach zwei Stunden wird durch das Ventil vorsichtig das vorhandene Wasser abgeblasen, da schon Spuren davon die Reaktion sehr ungünstig beeinflussen. Man wiederholt das Abblasen innerhalb einer Stunde drei Mal, dabei entweicht auch etwas Anilin und Ammoniak. Länger als 20 Stunden zu erhitzen hat keinen Wert, da sich die Ausbeute sonst nur verringern könnte. Nach dem Erkalten bringt man den Inhalt des Autoklaven in eine Porzellanschale und versetzt mit einem Liter Wasser. Dann erwärmt man auf 80° und gibt ca. 70 cm³ Salzsäure von 30 % hinzu, bis eben Kongoacidität eintritt. Darauf läßt man über Nacht wieder erkalten. Das rohe Diphenylamin scheidet sich als fester Kuchen aus, der

93 g Anilin

93 g Anilinsalz

70 cm³ HCl 30 %ig

leicht von der Mutterlauge getrennt werden kann, denn das Diphenylamin bildet mit der verdünnten Salzsäure keine Salze. Nach dem Abfiltrieren wird es noch einmal mit etwas Wasser geschmolzen, mit wenig Salzsäure ausgelaugt und mit verdünnter Sodalösung gewaschen. Das so erhaltene Diphenylamin ist äußerst unrein.

Deshalb muß es nun mit überhitztem Wasserdampf destilliert werden. Hiefür bringt man es in das ungefähr 500 cm^3 fassende Destillationsgefäß und stellt die Apparatur nach Abbildung 17 zusammen. Das Ölbad heizt man auf 250 ⁰ und setzt dann den Überhitzer mit einem gewöhnlichen Fletcherofen in Betrieb. Der Dampf muß sorgfältig entwässert werden und die Temperatur des überhitzten Dampfes soll gegen 300⁰ betragen. Bei guter Destillation ist es ein Leichtes, mit 1 Teil Wasser ½ Teil Base zu destillieren. Das Diphenylamin wird als fast farblose Flüssigkeit erhalten, die zu schwach gelblichen Kuchen erstarrt. Durch Abgießen des Wassers erhält man es vollkommen rein in einer *Ausbeute von ca. 100 g, Sm.P. 51⁰.* Aus der sauren Mutterlauge kann rund 55 g Anilin regeneriert werden.

Technische Bemerkungen. Die Autoklaven müssen nicht nur unten, sondern auch am Deckel emailliert sein. Spuren von Eisen oder Kupfer verringern die Ausbeute an Diphenylamin um 30—50 %, wobei Harze entstehen. Die Extraktion mit Salzsäure erfolgt in Holzkufen, die Destillation mit überhitztem Wasserdampf in Apparaten wie durch Abbildung 19 dargestellt ist. Zum Überhitzen verwendet man moderne Einrichtungen, wie den ausgezeichneten «Heitzmann-Überhitzer» u. a. m. Es ist möglich, mit einem Teil Wasser bei 230⁰ bis einen Teil Diphenylamin überzutreiben.

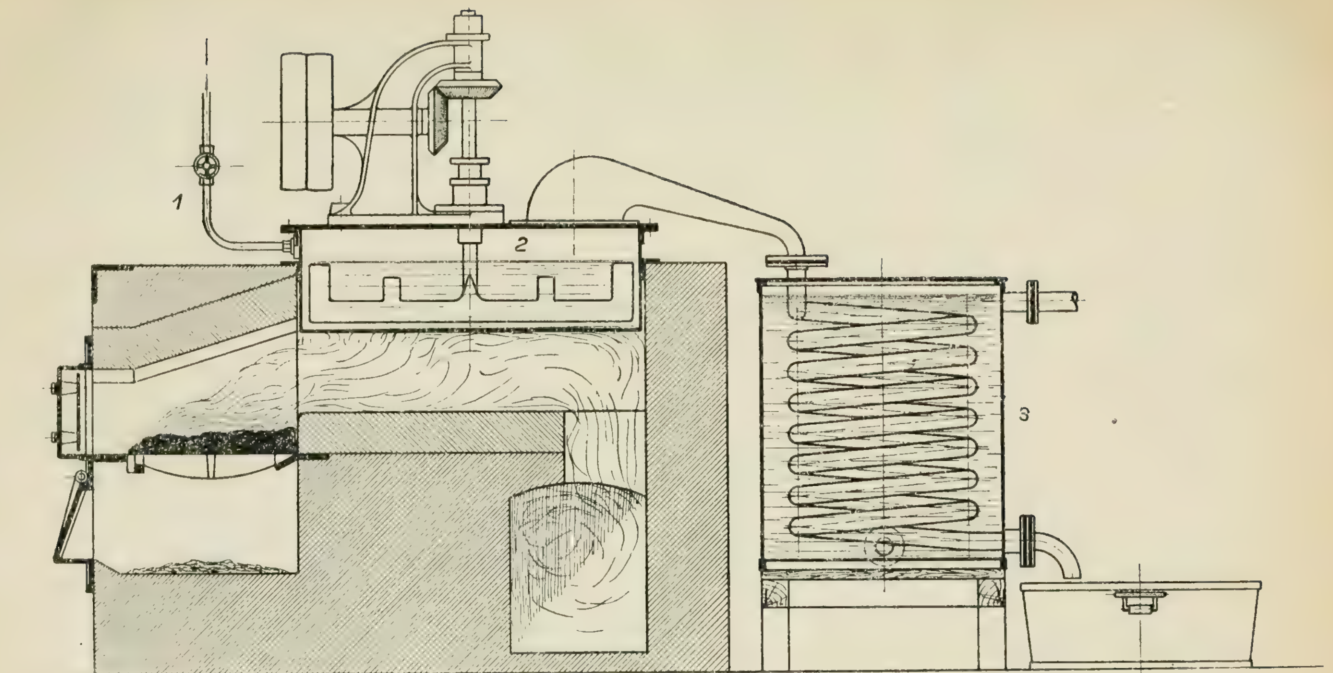
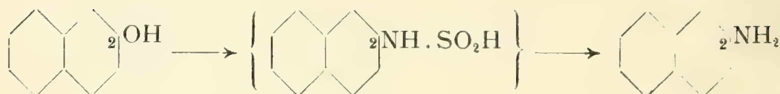


Abbildung 19. Apparatur zur Destillation mit überhitztem Wasserdampf im Großen. Für α-Naphtylamin, Diphenylamin etc. Maßstab 1 : 30.

1 Zuleitung des überhitzten Dampfes. *2* Destillationsgefäß mit langsamgehendem Rührer. *3* Kühlgefäß mit Schlange.

β-Naphtylamin aus β-Naphtol.

Formulierung:



Durch Erhitzen von Naphtol mit Ammoniumsulfit entsteht der Naphtylaminester der schwefligen Säure. Dieser wird durch das überschüssige Ammoniak sofort in Naphtylamin und Ammoniumsulfit gespalten.

In einem Autoklaven mit Rührwerk und Ölbad werden
144 g β-Naphtol | 144 g (1 Mol.) 100 %iges Naphtol und 600 g Ammoniumsulfit*
erhitzt. Dazu kommen noch 125 g 20 %iges Ammoniak. Man
600 g $(NH_4)_2SO_3$ 22 %ig | erhitzt das Gemisch 8 Stunden lang auf 150 ° Innentemperatur bei einem Druck von rund 6 Atmosphären (Stahlrohr-
125 g NH_3 20 %ig | manometer!). Dann läßt man erkalten und zerkleinert den entstandenen Kuchen von β-Naphtylamin in einer Reibschale. Der Pulverbrei wird auf einer Nutsche gründlich mit Wasser gewaschen. Die Ammoniumsulfitlösung kann verschiedene Male gebraucht werden. Die gewaschene Base wird in
110 g HCl 30 %ig | 1½ Liter Wasser und 110 g Salzsäure, die keine Schwefel-
1½ l H_2O | säure enthalten darf, gelöst und warm filtriert. Es bleibt etwas Naphtol zurück. Das Filtrat versetzt man mit einer
200 g Na_2SO_4 | Lösung von 200 g Glaubersalz (kalziniertem), gelöst in 200 cm³ Wasser, wodurch das Naphtylaminsulfat gefällt wird. Man läßt über Nacht stehen, saugt den Niederschlag ab und wäscht ihn gut mit kaltem Wasser aus. Für viele Zwecke verwendet man direkt das getrocknete Sulfat (s. S. 47).

Um die freie Base darzustellen, teigt man das feuchte
60 g Na_2CO_3 | Sulfat mit einem Liter Wasser an und versetzt mit 60 g

---

* Ammoniumsulfit erhält man, indem man 250 g 20 %iges Ammoniak mit SO_2 sättigt und das erhaltene Ammoniumbisulfit wieder mit 250 g Ammoniak mischt.

kalzinierter Soda, die man in wenig Wasser löst. Die Umsetzung dauert wegen der Schwerlöslichkeit des Sulfates mehrere Stunden, kann aber durch fortwährendes Rühren und Erwärmen auf 80 ⁰ beschleunigt werden. Dann filtriert man ab, wäscht aus, trocknet bei 80 ⁰ und *erhält eine Ausbeute von ca. 130 g trockener Base oder 85—95 % der Theorie.*

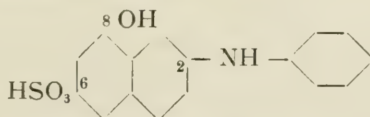
Technische Bemerkungen. Es ist absolut nötig, für derartige Reaktionen Autoklaven mit Ölbad oder Dampfmantel zu verwenden. Das Naphtylamin scheidet sich im unteren Teil des Reaktionsgefässes als Ölschicht ab und daher treten trotz des Rührens, wenn man ohne Ölbad arbeitet, sofort derartige Überhitzungen auf, daß ein großer Teil in Dinaphtylamin und Zersetzungsprodukte verwandelt wird. Genau das gleiche gilt für die Darstellung des α-Naphtols (s. S. 128).

Das β-Naphtylamin wird in der Technik meistens im Vacuum destilliert. Da es sich leicht zersetzt, muß sehr vorsichtig gearbeitet werden. Wenn man die Base nicht isoliert, trägt man das scharf getrocknete, fein pulverisierte Sulfat, gemischt mit 1 % Soda (siehe auch Primulin), in die Schwefelsäure respektive das Oleum ein.

Die Methode von *Bucherer* hat die alte Arbeitsweise, Naphtol mit Ammoniak zu erhitzen, vollkommen verdrängt, da man nach derselben nur ca. 70 % Ausbeute bei Drucken von 50—60 Atmosphären erhielt.

Die *Bucherer'sche* Reaktion kann auch auf andere Substanzen übertragen werden, sie ist reversibel. So erhält man durch Erhitzen unter Rückfluß von H-Säure oder γ-Säure mit Anilin, Natriumbisulfit und Wasser glatt die phenylierten Amidonaphtolsulfosäuren, z. B.:

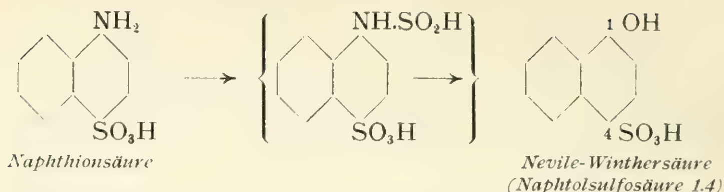
a) Phenyl-γ-Säure. Formel:



224 g 100 %ige γ-Säure, 750 g Natriumbisulfit von 25 % SO_2, 750 cm³ Wasser und 200 g Anilin werden 24 Stunden lang unter Rückfluß erhitzt. Dann versetzt man mit so viel konzentrierter Sodalösung, daß sehr deutliche alkalische Reaktion entsteht, und treibt das Anilin mit Wasserdampf ab. Beim Ansäuern mit Salzsäure fällt die Phenyl-γ-Säure rein aus. *Ausbeute ca. 90 % = 270 g 90 %ige Säure.*

224 g γ-Säure
750 g $NaHSO_3$ 25 %ig
750 cm³ H_2O
200 g Anilin

b) Nevile-Winthersäure. Formel:



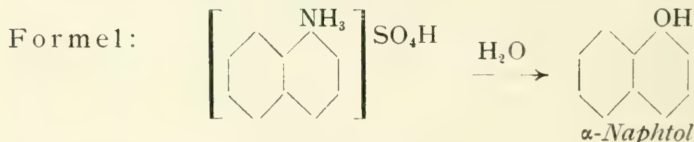
Naphthionsäure *Nevile-Winthersäure (Naphtolsulfosäure 1.4)*

100 g Naphthionsäure 100 %ig
200 cm³ H_2O
600 g $NaHSO_3$ 25 %ig

100 g 100 %iges Naphthionat, gelöst in 200 cm³ Wasser und 600 g Natriumbisulfitlösung (25 % SO_2) werden einen Tag lang unter Rückfluß gekocht. Dann versetzt man mit 30 %igem Ätznatron, bis Thiazolpapier gerötet wird, und kocht, so lange Ammoniak entweicht. Dann säuert man mit Salzsäure bleibend mineralsauer an und erhält nach dem Erkalten die kristallisierte Nevile-Winthersäure. Von der restierenden Naphthionsäure wird diese durch Umlösen und Filtrieren getrennt. *Ausbeute bis 80 % der Theorie.*

α-Naphtol aus α-Naphtylamin.

Formel:



α-*Naphtol*

143 g α-Naphtylamin
110 g H_2SO_4 66° Bé
1 Liter H_2O

143 g α-Naphtylamin werden mit 110 g Schwefelsäure von 66° Bé und 1 Liter Wasser bei 14 Atmosphären Druck auf 200° erhitzt. Das Naphtylamin soll zuerst in dem heißen Wasser geschmolzen und die Säure dann in dünnem Strahl unter gutem Rühren zugegeben werden. Der Autoklav soll entweder verbleit oder emailliert sein und einen guten Rührer besitzen. Der Deckel kann aus Eisen bestehen, da die Schwefelsäure nicht flüchtig ist. Auch hier ist es nötig, daß der Autoklav im Öl stehe, damit jede Überhitzung vermieden werde, sonst schmilzt, besonders im Betriebe, mit Sicherheit das Blei.

Nach 8 Stunden läßt man erkalten und trennt das Naphtol von der Mutterlauge, deren Ammoniumsulfat gewonnen wird.

Dephlegmationskolonnen

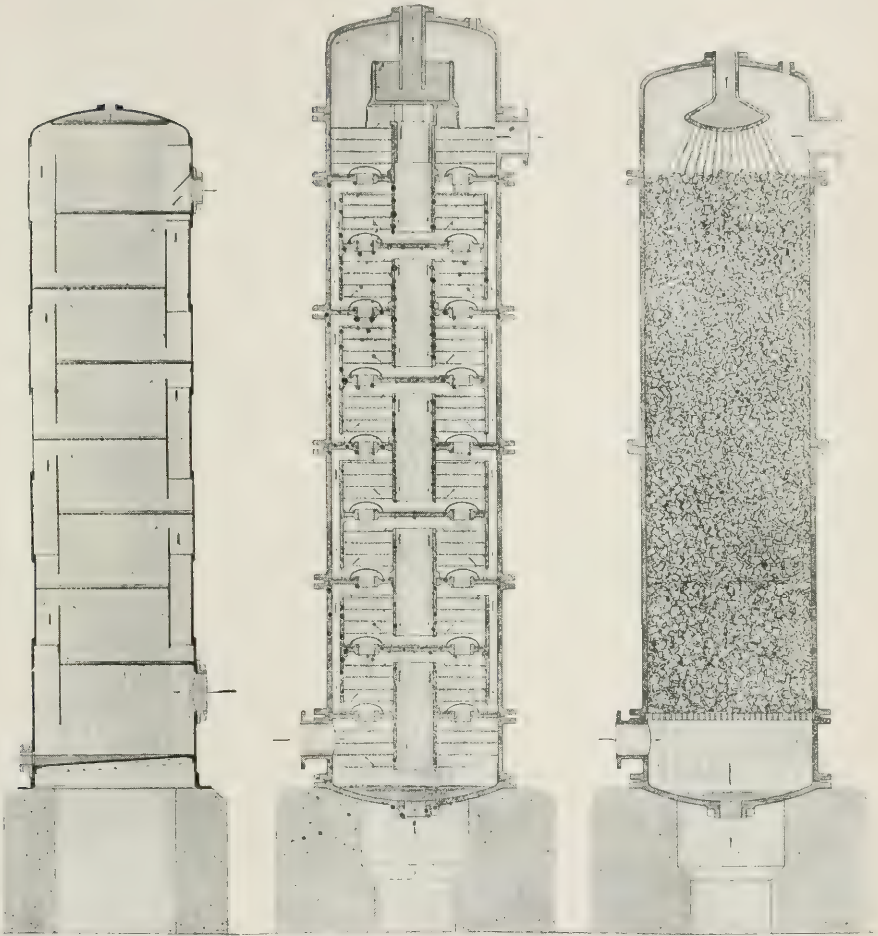


Abb. 25 — Abb. 25 a — Kolonnen nach Kubierschky

Abb. 26 — Kolonne nach F. Raschig

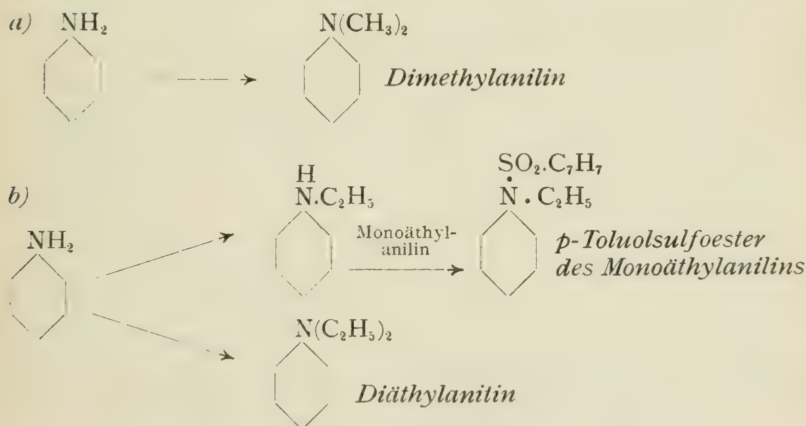
Durchmesser der Kolonnen 50—150 cm. Höhe 8—16 m.
Der oberste Teil (1—2 m) wird bei der Rektifizierung von außen gekühlt, der Rest der Kolonne (7—15 m) wird gut isoliert und die obere Öffnung verschlossen.

Das α-Naphtol wird mit wenig Wasser geschmolzen und nach dem Erstarren von der Flüssigkeit getrennt. Es ist fast chemisch rein. Man kann es zur völligen Reinigung im Vacuum destillieren. *Ausbeute 94—95 % der Theorie. Sm.P. 94°.*

Technische Bemerkungen. Das oben beschriebene Verfahren ist das beste und billigste. Es gibt jedoch noch ein anderes, bei welchem die Darstellung jener des β-Naphtols analog ist. Man schmilzt α-naphtalinsulfosaures Natron mit Ätznatron bei 290° bis höchstens 300°. Die Sulfurierung wird bei 80—90° und das Aussalzen möglichst konzentriert vorgenommen. Auch kann man hier mit Vorteil die überschüssige Säure mit Kalkmilch oder Kreide entfernen, mit Soda umsetzen, und das eingedampfte Natronsalz ohne weiteres verschmelzen. Das so entstandene α-Naphtol ist unrein.

Dimethylanilin
(Diäthyl- und Äthylbenzylanilin).

Formulierung:



Zur Darstellung von Dimethylanilin verwendet man einen eisernen Autoklaven mit gußeisernem Einsatz von 60 Atmosphären Arbeitsdruck mit Ölbad, Manometer etc. Der für die Alkylierung gebrauchte Methylalkohol (Holzgeist) darf keine Spuren von Azeton oder Äthylalkohol enthalten, weil

durch solche Verunreinigungen der Druck ins Ungemessene gesteigert wird. Er muß daher mit der Jodoformreaktion auf seine Reinheit geprüft werden.

93 g Anilin
105 g CH_3OH
9,4 g H_2SO_4 66⁰ Bé

93 g reines Anilin werden mit 105 g reinem Methylalkohol und 9,4 g 94 %iger (66 ⁰ Bé) Schwefelsäure gemischt. Man verschließt den Autoklaven und heizt das Ölbad auf 200 ⁰. Der Druck steigt auf ca. 30 Atmosphären und man beläßt während 6 Stunden auf 215 ⁰. Dann läßt man erkalten und versetzt das Gemisch mit 25 g 30 %iger Natronlauge. Um die teilweise gebildeten Sulfoammoniumbasen, welche sich erst bei höherer Temperatur in Schwefelsäure, Alkohol und tertiäres Amin zersetzen, spalten zu können, muß noch einmal während 5 Stunden im Autoklaven auf 170 ⁰ erhitzt werden*. Nachher wird der Autoklaveninhalt mit Wasserdampf übergetrieben, das Dimethylanilin mit Kochsalz ganz aus der wässerigen Lösung abgeschieden, im Scheidetrichter getrennt und darauf mit einer kleinen Kugelkolonne destilliert. Es wird fast chemisch rein als farblose Flüssigkeit erhalten, enthält jedoch immer wenig Monomethylanilin. *Die Ausbeute beträgt 117 g, S.P. 192 ⁰.*

25 g NaOH 30 %ig

Die Reinheit kann geprüft werden, indem man 4 cm^3 des Dimethylanilins mit 2 cm^3 Essigsäureanhydrid mischt. Dabei darf die Temperatur höchstens um 1 ⁰ steigen (Essigsäureanhydridprobe).

Diäthylanilin. Die Darstellung von Diäthylanilin ist im Laboratorium ebenfalls sehr einfach. Sie darf jedoch nur im Emailautoklaven vorgenommen werden, weil an Stelle von Schwefelsäure Salzsäure tritt. Äthylalkohol wird nämlich durch Schwefelsäure einfach in Wasser, Kohle nnd Äthylen gespalten.

130 g Anilinsalz
140 g Alkohol

130 g trockenes, salzsaures Anilin werden mit 140 g 95 %igem Alkohol im emaillierten Autoklaven während 8 Stunden auf 180 ⁰ erhitzt. Der Druck steigt bis 30 Atmosphären. Hat man einen sehr

* Die Bildung von quaternären Ammoniumbasen wird ganz besonders bei der Darstellung von Äthylbenzylanilin und Methylbenzylanilin beobachtet.

starken Autoklaven, so kann mit Vorteil auf 200° erhitzt werden, dann entstehen aber Drucke bis zu 55 Atmosphären. Dann wird der Autoklaveninhalt in einem Glaskolben vom Sprit und Äthyläther abdestilliert und das verbleibende Gemisch von Mono- und Diäthylanilin mit 110 g Natronlauge von 30 % versetzt. Nachher verrührt man diese Masse mit ca. 40 g p-Toluolsulfochlorid kräftig bei gewöhnlicher Temperatur. Dadurch wird das Monoäthylanilin in den Toluolsulfoester übergeführt, welcher nicht dampfflüchtig ist. Man kann also das Diäthylanilin völlig rein abtreiben. Durch die Essigsäureanhydridprobe wird auf Reinheit geprüft und die Veresterung, wenn nötig, wiederholt. *Ausbeute ca. 120 g.*

110 g NaOH 30 %ig

40 g p-Toluolsulfochlorid

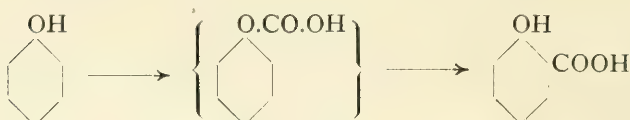
Das zurückbleibende Toluolsulfoderivat kann mit konzentrierter Schwefelsäure verseift und das Monoäthylanilin gewonnen werden.

Technische Bemerkungen. Das Anheizen eines großen Autoklaven im Fabrikbetriebe, das 4—6 Stunden dauert, darf nur sehr vorsichtig geschehen. Sowie eine Temperatur von ca. 190° erreicht ist, steigt der Druck von selbst rasch von 10 auf 30 Atmosphären. Nach beendeter Reaktion wird der überschüssige Methylalkohol samt dem Äther abgeblasen und die Dämpfe werden kondensiert. Die Spaltung der Sulfoammoniumbase erfolgt in sehr großen Kesseln in Mengen von 3000—5000 kg Dimethylanilin.

Die oben angegebene Methode für die Gewinnung des Dimethyl- und des Diäthylanilins ist nicht sehr befriedigend, aber für einfache Betriebe empfehlenswert. Eine billigere und rationellere Herstellungsweise besteht darin, weniger Alkohol und Säure zu verwenden und das erhaltene Gemisch direkt mit Natronlauge zu verseifen. Das Monoalkylderivat wird dann mit Benzylchlorid in das Alkyl-Benzylderivat verwandelt. Diese Verarbeitung geschieht nach dem Schema der Chrysophenin- und Nitrophenetoldarstellung, aber lediglich durch Erhitzen des Monoalkylderivates mit der nötigen Menge an Benzylchlorid und 50 %iger Natronlauge auf 125° im geschlossenen Gefässe. Der Verbrauch an Benzylchlorid ist 105 % der Theorie. Auf diese Weise hat man es ganz in der Hand, beliebig viel Dialkylanilin oder gemischtes Amin zu gewinnen. Die Trennung erfolgt durch Wasserdampfdestillation, wobei das Benzylderivat als dampfunflüchtig zurückbleibt. Zur vollkommenen Reinigung destilliert man fraktioniert im Vacuum; denn nur ganz reine Produkte geben die besten Ausbeuten an Säureviolett oder Patentblau-Farbstoffen.

Salizylsäure aus Phenol.

Formulierung:



Man stellt die Salizylsäure heute ausschließlich nach der Methode von Kolbe-Schmitt dar, indem man absolut trockenes Natriumphenolat mit trockener Kohlensäure zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei einem Druck von 4—7 Atmosphären und 125 ^{0} erhitzt. Die Darstellung verläuft fast quantitativ, wenn das Salz vollständig trocken und staubfein verteilt ist. Diese feine Verteilung erreicht man durch Trocknen und Mahlen des Gutes im Vacuum.

93 g Phenol

40,1 g NaOH 100 %ig

Man bringt in einen Autoklaven mit Ventil (Tafel I und Tafel XIII) für das Einleiten der Kohlensäure 93 g reines Phenol und vermischt dasselbe mit 1 Mol. (40,1 g 100 %ig) kohlensäurefreiem, in ca. 100 g Wasser gelöstem Ätznatron*. Die Lösung wird bei 100 ^{0} unter vermindertem Druck und stetem Rühren verdampft, bis kein Wasser mehr übergeht. Dann nimmt man das trockene Phenolat aus dem Druckgefäß und pulverisiert es möglichst rasch in einer vorgewärmten Porzellanschale. Um es vor Feuchtigkeit zu schützen, wird es sofort wieder in den Autoklaven eingefüllt zusammen mit 5—10 Kugeln aus Eisen oder Stein von ca. 14 mm Durchmesser, welche es während des Rührens im Vacuum weiter zerkleinern. Man erhitzt wieder im Vacuum auf 165 ^{0}, bis die Masse absolut trocken ist. Dies dauert 5—6 Stunden, dann kühlt man auf 30 ^{0} ab und leitet unter stetem Rühren Kohlensäure aus einer Bombe in den Apparat. Mit dem

* Das Ätznatron wird von der Kohlensäure vollkommen befreit, wenn man es im gleichen Gewicht Wasser löst und einen Tag bei 50 ^{0} stehen läßt. Die durch Asbest filtrierte Lösung wird mit Phenolphtalein als Indikator titriert.

Reduzierventil an der Bombe sorgt man dafür, daß der Druck nicht höher als 1 Atmosphäre steigt. Nach 2 Stunden erhöht man den Druck langsam auf 5 Atmosphären und die Temperatur auf 125 ^{0}. Dann wird nach einer weiteren Stunde das Einleitungsrohr entfernt und der Druck abgelassen. Nach dem Erkalten kann man das gelbliche, pulverige Salizylat in 400 cm^3 Wasser lösen und mit 125 g Salzsäure von 30 % fällen. Die Salizylsäure fällt fast rein aus, sie wird bei 30 ^{0} filtriert und das restierende Phenol mit wenig Wasser weggewaschen. Zur Reinigung kann sie mit überhitztem Wasserdampf von 140 ^{0} destilliert oder aus heißem Wasser umkristallisiert werden, nachdem man vorher die Unreinigkeiten mit 5 % des Gewichtes an Zinnchlorür ausgefällt hat*.

400 cm^3 H_2O
125 g HCl

Die Ausbeute an reiner destillierter Salizylsäure erreicht 125 g aus 93 g Phenol.

5 % $SnCl_2$

Technische Bemerkungen. Die Apparatur der Technik ist der Laboratoriumsapparatur nachgebildet, nur verwendet man von Anfang an ein sehr starkes Rührwerk und Mahlkugeln, damit man das Salz zum Pulverisieren nicht aus dem Autoklaven herausnehmen muß. Es gibt auch für diesen Zweck besondere Rührwerke mit ineinandergreifenden Armen, die die Kugeln entbehrlich machen. Zur Reinigung kann die Salizylsäure auch im Heißluftstrome sublimiert werden, man erhält dann wohl ein schönes, jedoch kein ganz reines Produkt. Die Ausbeute an Farbstoffen ist mit der destillierten Säure immer besser. Die Operation verläuft fast quantitativ, indem man bis 137 kg Salizylsäure aus 93 kg Phenol erhält.

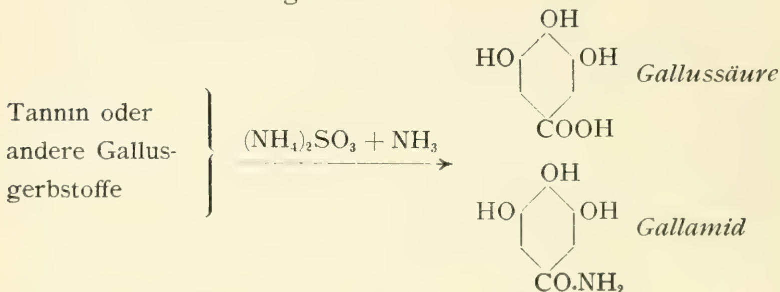
Auf ähnliche Weise stellt man die ortho-Kresotinsäure aus ortho-Kresol dar. Hier muß jedoch die Operation immer mit einem Male zu Ende geführt werden, weil das Natronsalz des ortho-Kresoles selbstentzündlich ist. Man erhält ca. 20 % des o-Kresoles unverändert zurück und muß die Kresotinsäure aus Wasser umfällen**. Trotzdem ist sie nicht teurer als Salizylsäure, weil die schlechtere Ausbeute durch den billigen Einstand des Kresoles ausgeglichen wird.

* D.R.P. 65131 (1892).

** Man löst in Soda, fällt kochend mit verdünnter Salzsäure und filtriert heiß ab.

Gallamid und Gallussäure aus Tannin.

Formulierung:



Die wichtigsten Ausgangsmaterialien für Gallamid und Gallussäure sind Galläpfel und Sumach (rhus coriaria). Ihr Gerbstoff wird entweder durch Natronlauge in Zucker und Gallussäure gespalten oder durch die Einwirkung von Ammoniumsulfit in Zucker, Gallussäure und Gallamid verwandelt. Es entstehen dabei ungefähr gleiche Teile an Amid und Säure.

200 g Tannin, 200 g H_2O, 400 g NH_3 20 %ig, 100 g $NaHSO_3$ 25 %ig

Man erhitzt 200 g Tannin mit 200 cm³ Wasser, 400 g 20 %igem Ammoniak und 100 g Natriumbisulfitlösung (25 % SO_2) in einer Mineralwasserflasche mit Kautschukverschluß während 12 Stunden im Wasserbad auf 50 °. Damit vollkommene Lösung eintrete, muß einige Male geschüttelt werden. Dann wird die Lösung in einem geräumigen Glaskolben unter vermindertem Druck auf 400 cm³ konzentriert.

Nach dem Erkalten wird sehr vorsichtig so viel Salzsäure zugegeben, daß die Reaktion genau lakmussauer ist. Das Gallamid fällt innert 24 Stunden vollständig aus. (Man ist im Laboratorium oft genötigt, eine kleine Probe stark abzukühlen und zu kratzen, um den Beginn der Kristallisation zu bewirken.)

100 g NaOH 30 %ig

Man filtriert die schwer lösliche Gallaminsäure ab und wäscht sie gut aus. Die Mutterlauge wird mit 100 g Natron-

lauge von 30 % versetzt und das Ammoniak im Vacuum entfernt. Dann konzentriert man wieder auf 300 cm^3 und versetzt mit so viel konzentrierter Salzsäure, daß Kongopapier eben gebläut wird. Das Natriumsalz der Gallussäure scheidet sich im Laufe von einigen Tagen als fein kristallinischer Niederschlag aus, der abfiltriert und ohne Waschen gepreßt wird. Er wird in 100 cm^3 Wasser gelöst und aus der Lösung die Gallussäure mit Salzsäure gefällt. *Ausbeute an Gallamid und Gallussäure je ca. 60 g.*

Technische Bemerkungen. Im Großen werden Gerbstofflösungen verwendet, die durch Extraktion der gerbstoffhaltigen Materialien mit heißem, weichem Wasser im Gegenstromprinzip gewonnen wurden. Sie werden im Vacuum auf 30° Bé eingedampft. Die Umwandlung erfolgt in großen Betonkufen, die auf verminderten und erhöhten Druck berechnet sind. Die Kristallisation der Gallaminsäure dauert 10—14 Tage, die des Gallates noch länger. Gerbstofflösungen neigen stark zur Gärung und müssen besonders im Sommer rasch verarbeitet werden. Man bestimmt den Reinheitsgehalt des Gallamides, indem man aus einem gewogenen Teil mit Natronlauge das Ammoniak abdestilliert und in Normal-Salzsäure auffängt und zurücktitriert. Gutes Gallamid ist 92 %ig.

Das Gallussäureamid und die Gallussäure werden in großen Mengen zur Darstellung von Oxazinen verwendet (s. Gallaminblau).

II.
Farbstoffe

---

6. Azofarbstoffe

Die Azofarbstoffe bilden heute das größte Kontingent der künstlichen organischen Farbstoffe, deshalb habe ich diesen Produkten einige allgemeine Methoden vorangestellt, denn die Diazotierung und Kuppelung erfolgt bei sehr vielen nach einem allgemeinen Schema. Strenge Regeln lassen sich aber nicht angeben, weil jedes Amin und jedes Phenol seine Eigenheiten hat, die man erst durch genaue Versuche ermitteln muß. Es liegt nicht im Rahmen dieses Buches, zu sehr auf Details einzugehen, ich beschränke mich daher auf wenige, aber typische Beispiele. Die Bestimmungsmethoden sind im analytischen Teil wiedergegeben.

Diazotierung von Aminen.

Die Diazotierung von aromatischen Aminen erfolgt in möglichst konzentrierter Lösung und meistens bei $5-10^{0}$. Je nach der Art des Amines nimmt man etwas mehr oder weniger Säure. Fast immer bedient man sich der Salzsäure, nur in Ausnahmefällen der Schwefelsäure oder Salpetersäure. In der Technik dagegen wird oft Schwefelsäure gebraucht, weil sie sehr billig ist, sie hat aber den Nachteil, daß oft beim Aussalzen des fertigen Farbstoffes Glaubersalz auskristallisiert, welches den Farbstoff verdünnt oder sogar unfiltrierbar macht.

Anilin.
(Toluidine, Xylidine, Meta-Nitranilin.)

Man verrührt mit einem Glasstabe 9,3 g (1/10 Mol.) Anilin in 30 cm³ heißem Wasser und gibt 25 cm³ konzentrierte Salzsäure in dünnem Strahl zu. Man läßt etwas erkalten und gibt bei ca. 40⁰ so viel Eis zu, daß die Temperatur auf 0⁰ fällt und noch wenig Eis vorhanden ist. Dann versetzt man rasch unter sehr gutem Rühren mit 7 g 100 %igem Natriumnitrit, als 20 %ige Lösung verwendet*. Diese Lösung wird am besten mit reiner Sulfanilsäure im Vorrat hergestellt. Die Diazotierung ist fertig, wenn ein Tropfen der Diazoniumlösung auf Jodkaliumstärkepapier und Kongopapier reagiert. Jede Diazotierung soll mit beiden Reagenzien verfolgt werden. Die Dauer der Diazotierung beträgt 2 Minuten, im Großen 1/2 Stunde, die Endtemperatur sei rund 7⁰, das Gesamtvolumen 250 cm³.

Bei p-Toluidin und Chloranilin scheidet sich manchmal während des Abkühlens mit Eis etwas salzsaures Salz aus, das aber beim Diazotieren rasch verschwindet.

---

p-Nitranilin.
(o-Nitranilin u. a. m.)

Da das p-Nitranilin keine wasserbeständigen Salze bildet, muß die Base sehr fein verteilt zur Reaktion gebracht werden.

Man löst 14,5 g (1/10 Mol.) technisches Nitranilin in 30 cm³ konzentrierter Salzsäure und 30 cm³ Wasser bei 80—90⁰ und läßt die klare Lösung in feinem Strahle unter gutem Rühren in 50 cm³ Wasser und 50 g feinzerschlagenes Eis einfließen. Die Temperatur betrage am Schluß ca. 8⁰. Dann gibt man unter starkem Rühren auf einmal 7 g Natriumnitrit als 20 %ige Lösung zu. Die Temperatur steigt auf 15⁰ und die

* Volumprozente; 1 Liter = 200 g 100 %iges Natriumnitrit.

Lösung wird in wenigen Sekunden klar. Man prüft mit Kongo- und Nitritpapier. Auch im Großen muß man das Nitrit sehr rasch unter die Oberfläche der Flüssigkeit zufließen lassen, da sich sonst große Mengen an Diazoamidokörper bilden.

α-Naphtylamin.

Man löst 14,3 g (1/10 Mol.) α-Naphtylamin in 22 g Salzsäure von 30 % HCl und 100 cm^3 heißem Wasser und kühlt die Lösung mit 200 g Eis auf 0° ab. Dann gibt man 60 g Salz hinzu und ferner, wenn die Temperatur auf ca. — 5° gefallen ist, 20 g 20 %ige Schwefelsäure und rasch 7 g 100 %iges Natriumnitrit als 20 %ige Lösung. Die Diazotierung erfolgt in wenigen Minuten, wobei das schwerlösliche Sulfat des Naphtylamins in Lösung geht. Das Endvolumen beträgt rund 800 cm^3 und die Endtemperatur weniger als 0°.

Sulfanilsäure.

(Metanilsäure, Naphthionsäure, Nitranilinsulfosäuren, Chloranilinsulfosäuren, Diamidostilbendisulfosäure, Primulinsulfosäure etc.)

Man löst 17,3 g 100 %ige (1/10 Mol.) Sulfanilsäure in 5,5 g Soda und 100 cm^3 Wasser*. Dann versetzt man mit 25 cm^3 Salzsäure und diazotiert unter gutem Rühren mit 35 cm^3 20 %iger Natriumnitritlösung. Die Diazotierung dauert zirka 10 Minuten, die Temperatur darf bis 15° steigen.

Diazokörper, welche eine Sulfogruppe enthalten, sind meistens schwer löslich und fallen in der Form ihrer inneren Anhydride als weiße oder gelbe kristallinische Niederschläge aus. Da ferner auch viele Amidosulfosäuren sehr schwer

* Sulfosäuren, die als Salze vorliegen, werden natürlich nur in Wasser gelöst.

löslich sind, ist man gezwungen, sie indirekt zu diazotieren. Man löst also mit dem sulfosauren Natron die nötige Menge Natriumnitrit und gießt diese Mischung in die Säure.

Weitere Schwierigkeiten entstehen auch dadurch, daß gewisse Amine mit sich selbst kuppeln, wie beispielsweise die Clevesäuren, für welche noch ein Überschuß von zirka 5 % an Natriumnitrit nötig ist.

Benzidin.

(o-Tolidin, o-Dianisidin.)

Man löst 18,6 g (1/10 Mol.) technisch reines Benzidin in 23 cm^3 Salzsäure von 30 % und 100 cm^3 Wasser bei 70°*. Diese Lösung kühlt man auf 30—40° und gibt ca. 50 g Eis zu, worauf sich ein Teil des salzsauren Salzes ausscheidet. Dann gibt man unter gutem Rühren noch einmal 23 cm^3 Salzsäure zu, die man aber mit etwas Wasser verdünnt. Es scheidet sich noch mehr Salz aus. Darauf läßt man rasch innert 10 Sekunden 70 cm^3 20 %ige Natriumnitritlösung einfließen. Die Temperatur betrage 10—12° und die Lösung soll in einer Minute klar sein. Bei zu niedriger Temperatur verschwinden die letzten Spuren von Benzidinsulfat oft erst in 8—10 Minuten. Man prüft mit Kongo- und Nitritpapier. Die Lösung ist fast neutral, aber es entstehen hier keine Diazoamidoverbindungen wie beim Anilin.

Tolidin und Dianisidin dürfen nicht gekocht, sondern am besten unter 40° gelöst oder feinverteilt angeschlämmt werden. Im Betrieb läßt man die Lösungen mit der Hälfte der Salzsäure über Nacht stehen und gibt erst am anderen Tage das Eis und den Rest der Salzsäure zu.

---

* Will man ganz klare Lösungen, so muß man schwefelsäurefreie Salzsäure verwenden.

Kuppelung einer Azokomponente.

Man unterscheidet energisch und schwach kuppelnde Diazokörper und kann als Kriterium dafür annehmen, ob sie sich mit Salizylsäure kombinieren lassen oder nicht. Durch einen großen Überschuß von Soda oder Natronlauge kann man häufig die Kombination erzwingen, manchmal versagt aber auch dieses Hilfsmittel. Viele Diazokörper werden nämlich schon vor der Kuppelung durch Alkali zersetzt und man muß Natriumazetat oder -Formiat zur Bindung der frei werdenden Mineralsäure verwenden. Ganz allgemein kann auch gesagt werden, daß die Diazolösung in das Phenol oder Amin einfließen muß, Ausnahmen hievon sind selten.

Ein Schema für eine Kuppelung ist im Folgenden angegeben, es kann in sehr vielen Fällen, so wie es ist, angewendet werden.

Man löst $^1/_{10}$ Mol. Phenol (Naphtol, Amidonaphtolsulfosäure etc.), 15 cm^3 Natronlauge von 30 $^0/_0$ NaOH und 25 g Soda in der nötigen Menge Wasser und kühlt mit Eis auf 0^0. Je konzentrierter die Lösung, desto besser verläuft die Kuppelung; je mehr Säure zur Diazotierung verwendet wurde, desto mehr Alkali ist nötig*. In diese kalte Lösung läßt man die Diazoniumlösung (Diazokörper) in dünnem Strahle einfließen und rührt während einer Stunde ruhig bei niedriger Temperatur. Dann wärmt man innert einer Stunde auf 30^0, läßt über Nacht stehen und scheidet bei geeigneter Temperatur den Farbstoff ab.

Die Bedingungen für die Farbstoffausscheidung sind ganz verschiedene. Der Farbstoff kann kalt gewonnen, er kann ausgesalzen, er kann kochend gelöst und ausgefällt oder sauer filtriert werden. In ganz seltenen Fällen kann man den Farbstoff nicht abscheiden und ist gezwungen, die ganze Lösung zur Trockene einzudampfen.

---

* Sehr stark saure Diazoniumlösungen werden schon vor der Kuppelung mit Soda neutralisiert.

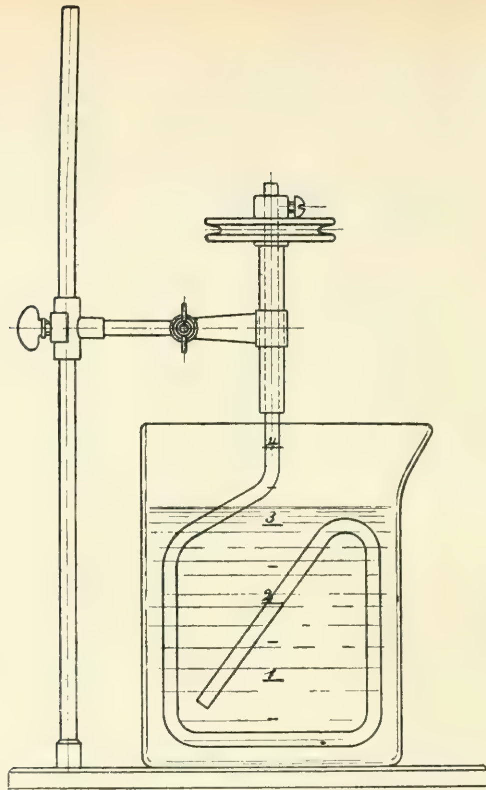


Abbildung 21. Kuppelungsstutzen mit Einteilung.

Für Amine muß das Kuppelungsschema in der Weise abgeändert werden, daß man die Base in Säure (Salzsäure, Essigsäure, Ameisensäure) löst und das Alkali durch Azetat oder Formiat ersetzt. In ganz seltenen Fällen ist überhaupt kein Zusatz nötig, indem die Kuppelung unter Mineralsäureabspaltung spontan verläuft. Gewisse wasserunlösliche Amine (Diphenylamin, Kresidin, α-Naphtylamin etc.) werden manchmal in alkoholischer Lösung gekuppelt; s. Tropäolin.

Der hier abgebildete Stutzen (Abb. 21) eignet sich besonders für Kuppelungen. Eine grobe Einteilung erleichtert das Abschätzen der Flüssigkeitsmenge.

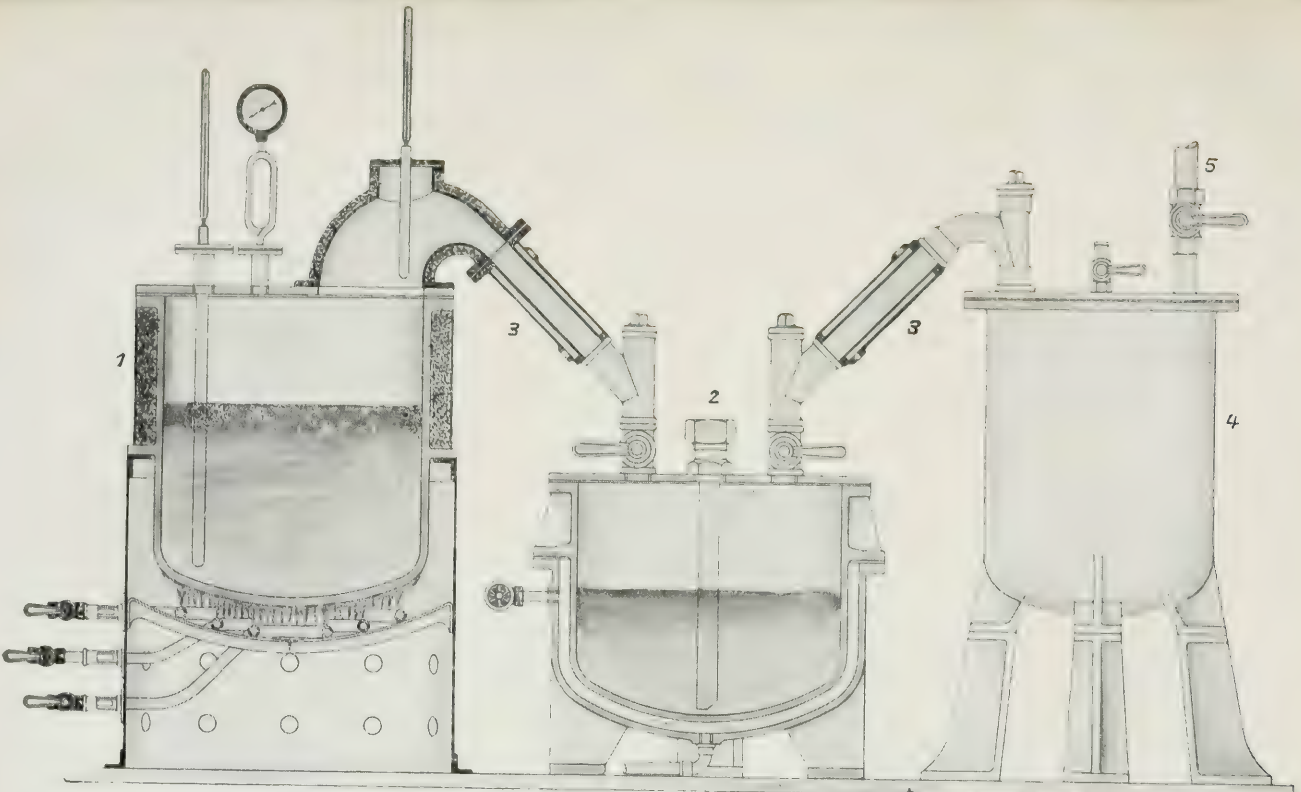


Abbildung 28

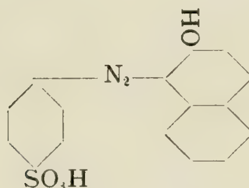
Vacuumdestillationseinrichtung für Substanzen, die leicht erstarren (Naphtole, Phenylendiamin etc.).

1 Destillationsgefäß, 2 Rezipient mit Dampf- oder Kühlmantel, 3 dampfgewärmte Röhren, welche das Erstarren verhindern, 4 Windkessel für Wasser und Sublimat, 5 zur Pumpe.

Beispiele für eine einfache alkalische Kuppelung.

Säure-Orange A oder Orange II.

Formel:



Man löst 17,3 g (1/10 Mol.) 100 %ige Sulfanilsäure in 6 g Soda und 200 cm^3 Wasser und kocht das überschüssige Anilin mit dem Wasserdampf weg. Nach dem Filtrieren versetzt man mit 30 cm^3 konzentrierter Salzsäure und kühlt auf 20° ab. Durch wenig Eis erniedrigt man die Temperatur weiter auf 10° und diazotiert unter 15° mit 7 g 100 %igem Natriumnitrit bis zur bleibenden Reaktion auf Nitrit- und Kongopapier.

17,3 g Sulfanilsäure 100 %ig
6 g Soda
200 cm^3 H_2O
30 cm^3 HCl 30 %ig
7 g $NaNO_2$ 100 %ig

Gleichzeitig löst man 14,2 g (1/10 Mol.) β-Naphtol in 15 g Natronlauge von 30 % NaOH, 25 g Soda und 200 cm^3 Wasser; das β-Naphtol soll klar gelöst sein. Die Naphtollösung wird mit Eis auf 3° gestellt und die Suspension der Diazosulfanilsäure in dünnem Strahle dazugegeben. Dabei soll die Temperatur unter 8° bleiben. Erst nach einer Stunde erwärmt man den gebildeten Farbstoff in einer Porzellanschale über freier Flamme zum Kochen und versetzt die kochende Lösung portionenweise mit 100 g Kochsalz. Der Niederschlag, der nicht ganz in Lösung gegangen war, scheidet sich nun vollkommen aus und kann bei 50° auf einer großen Nutsche leicht filtriert werden. Man trocknet nach dem Abpressen unter der Spindelpresse bei 100°. *Die Ausbeute beträgt ca. 50 g,* sie kann aber nur durch eine Vergleichsfärbung richtig ermittelt werden.

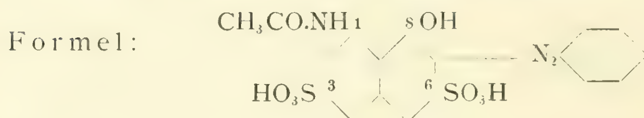
14,2 g β-Naphtol
15 g NaOH 30 %ig
25 g Na_2CO_3
200 cm^3 H_2O
Eis
100 g NaCl

Technische Bemerkungen. Das Säureorange A ist wegen seiner Billigkeit und lebhaften Nuance einer der meist gebrauchten

Monoazofarbstoffe. In der Technik kuppelt man in sehr großen Kufen aus Pitchpine von 15000 und mehr Litern Inhalt oder sogar in Betonkufen, die mit Steinzeugklinkern ausgelegt sind, von Dimensionen bis zu 40 m³. Die Abbildung auf Tafel VII zeigt die allgemeine Einrichtung der Technik mit der Diazotier- und Kuppelungskufe, nebst dem Druckfaß (Monte-jus) und der Filterpresse. Der filtrierte Farbstoff wird nicht hydraulisch gepreßt, sondern in der Filterpresse mit Druckluft 1—3 Stunden ausgeblasen (gelüftet) und dann direkt auf Kupferblechen getrocknet. Dazu braucht man immer mehr die Vacuumtrockenschränke, welche nicht nur ein rasches Trocknen, sondern auch große Schonung der Farbstoffe ermöglichen. Die Berechnung dieses Farbstoffes ist weiter hinten ausführlich besprochen (s. d.).

Azetyl-H-Säure und Amidonaphtolrot G.

Formel:



34,1 g H-Säure 100 %ig
5,8 g Na_2CO_3
200 cm³ H_2O 70°
17 g CH_3CO O CH_3CO

Man löst 34,1 g 100 %ige H-Säure (1/10 Mol.) in 5,8 g Soda und 200 cm³ Wasser bei 70°. Unter energischem Rühren gibt man innert 20 Sekunden 17 g Essigsäureanhydrid hinzu, wodurch die Amidogruppe der H-Säure vollständig azetyliert wird. Von der vollkommenen Azetylierung überzeugt man sich, indem man eine kleine Probe der Lösung mit Salzsäure ansäuert, mit einigen Tropfen Natriumnitritlösung versetzt und dann mit alkalischer H-Säurelösung vermischt. War keine unveränderte H-Säure vorhanden, dann entsteht gar keine Färbung, da ja auch keine diazotierbare Gruppe anwesend war.

Diese Verbindung läßt sich mit verschiedenen Diazokomponenten zu sehr lichtechten, schönen und ausgezeichnet egalisierenden Azofarbstoffen kombinieren. Man erhält z. B. mit diazotiertem Anilin das wichtige Amidonaphtolrot G. Da die Azetylgruppe ziemlich leicht wieder verseift wird, ist

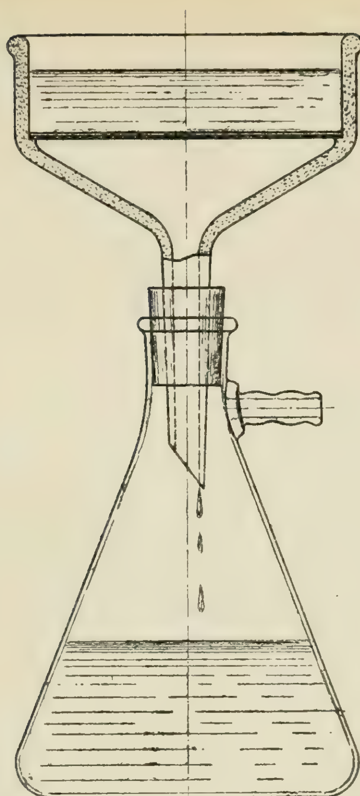


Abbildung 22. Laboratoriumsnutsche.

es nötig, die Kuppelung mit sehr wenig Soda vorzunehmen und dazu noch etwas Ammoniak zu verwenden, welches sich dann beim Trocknen des fertigen Farbstoffes verflüchtigt, ohne ihn zu verändern.

Man diazotiert 9,3 g Anilin (1/10 Mol.), wie angegeben, und vermischt die Diazoniumlösung mit der eiskalten Azetyl-H-Säure, der man zuvor 15 g Soda 100 %ig zugesetzt hat. Nach einer Minute gibt man tropfenweise noch 20 cm^3 konzentrierten Ammoniak hinzu und salzt nach 12 Stunden mit 20 % Kochsalz (berechnet auf das Volumen der Flüssigkeit)

9,3 g Anilin diaz.
15 g Na_2CO_3
20 cm^3 NH_3 20 %ig
20 % NaCl

kalt aus. Den abfiltrierten Farbstoff preßt man gut unter der Spindel ab und trocknet bei 50°. *Ausbeute ca. 50 g.*

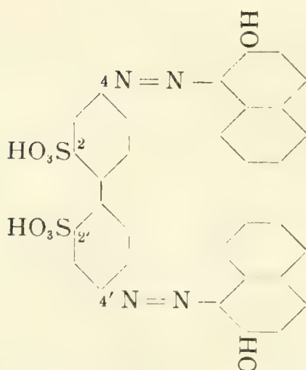
Verwendet man an Stelle des Anilins das auf Seite 90 beschriebene Azetanilid, dann bekommt man das prächtige, blaustichige *Amidonaphtolrot 6 B,* welches noch lichtechter ist als die G-Marke.

Technische Bemerkungen. Die beschriebenen Farben haben die analogen aus Chromothropsäure (Dioxynaphtalindisulfosäure 1.8.3.6) stark in den Hintergrund gedrängt. Sie sind billiger und lichtechter.

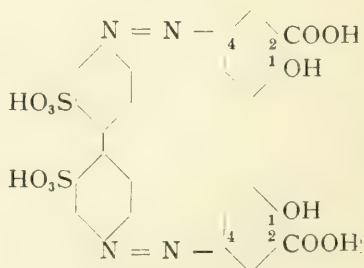
Interessant ist es, daß die Azetylierung im Betriebe nicht in Holz ausgeführt werden kann. Ganz besonders das harzhaltige *Pitchpine* bewirkt, daß die Nuance des fertigen Produktes fast immer trübe ausfällt. Daher azetyliert man in Emailgefässen; auch braucht man in der Technik etwas weniger Essigsäureanhydrid. Um die Verseifung des Farbstoffes zu verhindern, preßt man ihn hydraulisch und trocknet im Vacuumtrockenschrank bei 60°. Nicht nur die niedrige Temperatur, sondern auch die möglichst rasche Trocknung ist in solchen Fällen günstig.

Säureanthrazenrot G und Chromozitronin.

Formeln:



Säureanthrazenrot G (A.G.F.A.)



Chromozitronin (D.H.)

Die Benzidindisulfosäure ist so schwer löslich, daß man sie indirekt diazotieren muß. Man löst sie in Soda oder Natronlauge und läßt das Natronsalz, gemischt mit Natriumnitrit, in die Säure fließen.

Säureanthrazenrot G. 32 g Benzidindisulfosäure (100 %ig) werden in 300 cm³ Wasser und 11 g Soda warm gelöst und bei 20 ⁰ mit 14 g Natriumnitrit (100 %ig) vermischt. Diese Lösung läßt man in 60 cm³ Salzsäure von 30 %, 200 cm³ Wasser und 100 g Eis einfließen. Dabei darf die Temperatur ohne Schaden auf 25 ⁰ steigen. Die Diazotierung ist in wenigen Minuten vollendet. Die Tetrazoverbindung vermischt man mit 30 g β-Naphtol, welches man genau in den gleichen Mengenverhältnissen von Wasser, Natronlauge, Soda und Eis gelöst hat, wie beim Säureorange A angegeben wurde. Die Aufarbeitung schließt sich jener des Säureorange an. Es kann nun aber vorkommen, daß sich die Tetrazobenzidindisulfosäure als schwer löslicher, grob kristallisierter Niederschlag ausscheidet, welcher sich nicht mit der alkalischen Naphtollösung verbindet. Man ist in diesem Falle genötigt, die Tetrazoverbindung eiskalt mit so viel Natronlauge zu behandeln, bis sich das lösliche Natronsalz des Diazotates bildet. Dieses kuppelt augenblicklich mit dem β-Naphtol. Säureanthrazenrot G ist ohne Beizen walkecht auf Wolle.

32 g 100 %ige Benzidindisulfosäure
300 cm³ H_2O
11 g Na_2CO_3
14 g $NaNO_2$ 100 %ig
60 cm³ HCl 30 %ig
30 g β-Naphtol
30 g NaOH 30 %ig
50 g Soda

Chromozitronin (D. H.). Man vermischt die Tetrazolösung der Benzidindisulfosäure mit 32 g reiner Salizylsäure, welche in 80 g Soda und 200 cm³ Wasser bei 5 ⁰ gelöst ist. Der gebildete Farbstoff wird nach 12 Stunden kalt mit 20 % Kochsalz abgeschieden, stark gepreßt und bei 60 ⁰ getrocknet.

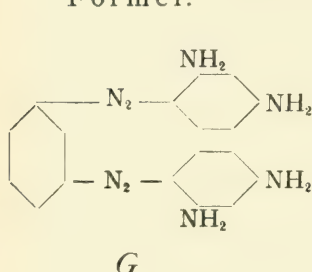
32 g Salizylsäure
80 g Soda

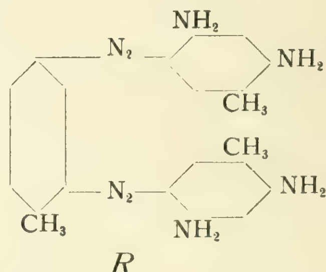
In diesem Falle ist es unnötig, die sich unter Umständen ausscheidende Tetrazoverbindung aufzulösen, weil das Chromozitronin selbst sofort in Lösung geht. Dagegen ist es, besonders im Großen, sehr angezeigt, den fertigen Farbstoff vor dem Aussalzen zu filtrieren, damit er beim Kattundruck, in welchem er starke Verwendung findet, die Druckwalzen nicht verschmiert. Die Holzkufen splittern immer ziemlich viel Holz ab, das dem Drucker oft lästig wird. Chromozitronin ist ein schöner, gelber Farbstoff, dessen

Chromlack sich durch Licht-, Wasch- und Chlorechtheit auszeichnet. Es dringt infolge seiner großen Löslichkeit tief in den Baumwollstoff ein, so daß dünne Stoffe als beidseitig bedruckt erscheinen.

Bismarckbraun G und R.

Formel:





Diese Farbstoffe stellen Gemische der verschiedensten Farbstoffe dar, in denen aber das Produkt, wie es oben angegeben ist, stark vorwiegt. Die in der Literatur zu findenden Rezepte sind wenig günstig, da dort immer eine saure Diaminlösung mit Natriumnitrit versetzt wird. Viel besser ist es aber, die neutrale Lösung des Diamins und Nitrits vorsichtig anzusäuern, oder auch die neutrale Mischung innert 12 Minuten in die nötige Menge Salzsäure fließen zu lassen. Wir wählen die erste Variante. Ferner zeigt es sich daß man etwas mehr Nitrit braucht, als der Reaktionsgleichung entsprechen würde:



$$3 \text{ Diamin} + 2 \, NaNO_2 + 4 \, HCl = 1 \text{ Farbstoff} + (2 \, HCl) + 2 \, NaCl$$

Der Überschuß beträgt beim m-Phenylendiamin ca. 24 %, beim Toluylendiamin ca. 20 %, d. h. man verwendet auf 3 Mol. Diamin 2 Mol. Nitrit + 20 % resp. 24 % davon. Während der Farbstoffbildung verschwindet dann in beiden Fällen die Diaminbase vollständig, wie man sich durch Aussalzen einer Probe überzeugen kann.

Bismarckbraun R (Vesuvin R etc.).

36,6 g reines Toluylendiamin werden in 1 Liter Wasser bei 40 ⁰ gelöst und die Lösung nach dem Erkalten mit 16,5 g 100 %igem Natriumnitrit vermischt. Darauf stellt man das Volumen mit Eis auf 1600 cm³ und gibt unter stetem Rühren innert 20 Minuten 60 g konzentrierte Salzsäure, vermischt mit 60 cm³ Wasser, *unter* das Niveau der Flüssigkeit zu. Die Lösung wird sofort tiefbraun und entwickelt ziemlich viel Stickstoff. Die Endtemperatur betrage ca. 10 ⁰. Nach 8 Stunden salzt man mit 300 g Salz aus, filtriert nach weiteren 3 Stunden und spült den außerordentlich leichtlöslichen Farbstoff mit seiner Mutterlauge auf das Filter. Er wird bei niedriger Temperatur getrocknet (Vacuum im Betriebe) und *wiegt trocken ca. 50 g.*

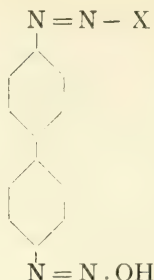
36,6 g m-Toluylendiamin
16,5 g $NaNO_2$
1600 cm³ H_2O
120 g HCl 15 %ig
300 g NaCl

Die Färbungen auf tannierter Baumwolle sind waschecht, billig und voll, aber recht lichtunecht. Trotzdem verwendet man beide Braunmarken viel für Baumwolle, Seide und besonders Leder. Die Mischfarbe mit Azogelb gibt gut licht- und reibechte Brauntöne auf Möbelleder. Die G-Marke wird genau gleich fabriziert, nur fällt sie meistens nicht schön kristallisiert aus und ist daher unangenehm zum Filtrieren. Durch einen größeren Überschuß an Nitrit kann man diesen Nachteil zum Teil beheben.

Benzidinfarbstoffe.

Das Benzidin kann mit allen Phenolen und Aminen, die für die Herstellung von Azofarben verwendet werden, kombiniert werden. Dabei zeigt es sich, daß nur eine der beiden Azogruppen des Tetrazobenzidins energisch reagiert, wogegen die andere ziemlich träge ist. Dadurch ist man imstande, nicht nur Benzidinfarben, die eine einzige Phenol- oder Amidokomponente haben, sondern in vielen Fällen auch sogenannte «gemischte» Benzidinfarbstoffe zu fabrizieren. Solche ent-

stehen aber nur, wenn die erste Farbstoffkomponente nicht zu leicht reagiert, da sonst sofort neben der Zwischenverbindung:



Disazofarbstoff gebildet wird. Es würde viel zu weit führen, auch nur die wichtigsten Varianten dieser Zwischenverbindung zu erwähnen, ich beschränke mich daher auf ganz wenige Beispiele. Besonders wichtig ist die Zwischenverbindung, die aus der einmaligen Kombination von Salizylsäure mit Benzidin entsteht. Diese ist sehr einheitlich gebildet, da die zweite Salizylgruppe nur sehr schwer nach der Sodakuppelung durch einen Überschuß von Natronlauge eingeführt werden kann. Ferner gelingt es ohne Schwierigkeit, das Benzidin recht einheitlich mit dem Monoazofarbstoff p-Nitranilin + H-Säure, wie auch einmal mit H-Säure in mineralsaurer Lösung zu verbinden. Beide Fälle finden sich weiter hinten eingehend behandelt.

Die Zwischenverbindung von Benzidin mit Salizylsäure

(o-Tolidin + o-Kresotinsäure)*.

18,6 g Benzidin tetrazotiert

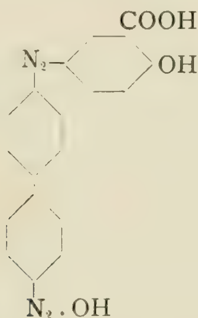
15 g Salizylsäure

18,6 g (1/10 Mol.) technisches Benzidin werden, wie auf Seite 142 angegeben, tetrazotiert. Die klare Tetrazolösung gießt man rasch in eine Lösung von 15 g reiner Salizylsäure

* Man stellt die Verbindung o-Tolidin + o-Kresotinsäure viel dar, kann dagegen die Salizylsäure nicht gut brauchen, weil Farbstoffe aus o-Tolidin + Salizylsäure sehr schwer löslich sind.

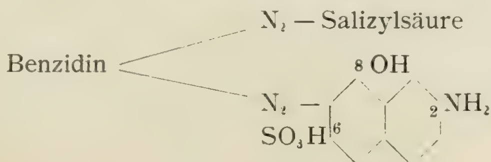
in 40 g kalzinierter Soda und 300 cm³ Wasser von 5⁰. Die orange-gelbe Zwischenverbindung scheidet sich aus und das Ende der Reaktion erkennt man daran, daß ein Tropfen auf Filterpapier im farblosen Auslauf mit alkalischer H-Säurelösung keinen blauen Rand ergibt. Man rührt ruhig, bis die Reaktion auf Benzidin ganz verschwunden ist, was bei 12⁰ in einer Stunde der Fall ist. 40 g Na_2CO_3

Die Azoverbindung von der Formel:

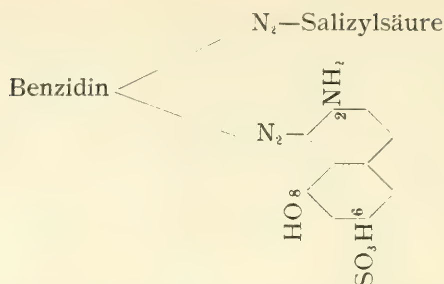


läßt sich mit vielen Aminen und Phenolen vereinigen. Einige der entstehenden Farbstoffe sind wichtig. Gibt man z. B. zu der Zwischenverbindung eine sodaalkalische Lösung von γ-Säure, so bildet sich das Diaminbraun V von Cassella. Interessant ist, daß man nur 85 % der Theorie an γ-Säure braucht. Wenn man anderseits die Zwischenverbindung mit Essigsäure ansäuert und dann mit einer Lösung von γ-Säure versetzt, welche noch deutlich lakmussauer ist, so entsteht innert 12 Stunden (bei 12—28⁰) das wichtige Diaminechtrot F, welches sich infolge der vorhandenen Salizylsäuregruppe mit Chrombeizen walkecht auf Wolle färben läßt.

Formel des *Diaminbraun V*:



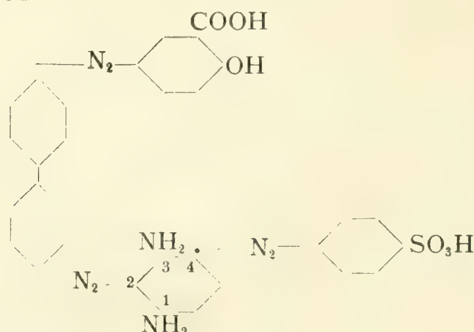
Formel des *Diaminechtrot F*:



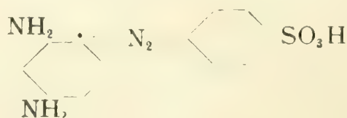
Die Azogruppe greift bei alkalischer Kuppelung in Orthostellung zur Hydroxylgruppe, bei essigsaurer Kuppelung in Orthostellung zum NH_2 ein.

Dianilbraun 3 G N.

Formel:



Dieser Farbstoff gehört zu den meistverwendeten direkten Azofarbstoffen, da er außerordentlich stark ist. Er ist säure- und lichtunecht. Man stellt sich zuerst den mono-Azofarbstoff, das *Sulfochrysoidin G*, dar:



Dieses bereitet man wie folgt: 17,3 g (1/10 Mol.) Sulfanilsäure werden wie angegeben diazotiert (s. S. 145) und die Suspension des Diazokörpers, die schwach mineralsauer sein muß, langsam in 10,8 g reinstes m-Phenylendiamin getropft. Vorteilhaft säuert man das Diamin mit 5 cm^3 konzentrierter Salzsäure an und stellt die Lösung auf 10 % Diamin. Mit alkalischer H-Säurelösung verfolgt man die Kuppelung auf dem Auslauf auf Filterpapier und gibt so lange Diazokörper zu, bis im Auslauf eine ganz schwache Rötung entsteht. Die Diaminbase verschwindet vollkommen, aber es ist noch kein richtiger Azofarbstoff entstanden. Nach 2 Stunden bei 5° tropft man nun sorgfältig unter stetem Rühren eine 10 %ige Sodalösung hinzu, bis die Mineralsäure vollkommen abgestumpft ist. Man braucht dazu ca. 6 g Soda. Nach weiteren 3 Stunden gibt man, immer bei 5°, noch 5,5 g Soda innert einer Stunde hinzu und läßt über Nacht stehen. Am andern Morgen versetzt man mit 10 g Soda, die man in wenig Wasser löst, und läßt wieder 3 Stunden stehen. Es ist unbedingt nötig, die Kuppelung von Sulfanilsäure und Diamin so vorsichtig vorzunehmen, da sonst der Endfarbstoff schwach wird. Das Natronsalz des Sulfochrysoidins scheidet sich zum großen Teil als hellrot-brauner, schön kristallisierter Niederschlag aus. Das Volumen der ganzen Lösung darf gegen 500 cm^3 betragen, soll aber nicht zu verdünnt sein. Diese Suspension vermischt man bei 10° mit der Zwischenverbindung Benzidin-Salizylsäure (s. S. 152) und rührt ruhig während 5 Stunden. Dann wärmt man vorsichtig auf 30° und läßt 12 Stunden stehen. Darauf kocht man auf und salzt den Farbstoff mit 200 g Kochsalz aus. Er soll rein braunrot und sehr gut filtrierbar ausfallen, die Mutterlauge enthält wenig Sulfochrysoidin. *Die Ausbeute an trockenem Farbstoff beträgt ca. 95 g.* Er färbt aber Baumwolle nur dann regelmäßig an, wenn er mit 10 % seines eigenen Gewichtes mit kalzinierter Soda vermischt wird. Zu wenig und zu viel Soda wirken ungünstig,

1/10 Mol. Sulfanilsäure diazotiert

10,8 g m-Phenylendiamin

5 cm^3 HCl

ca. 6 g Soda

ca. 5,5 g Soda

10 g Soda

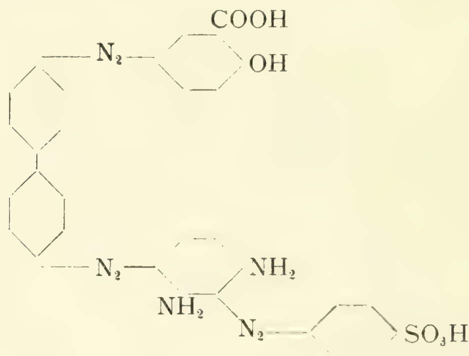
1/10 Mol. Benzidin-Salizylsäure

200 g NaCl

es liegt hier genau der gleiche Fall vor wie beim Direkt-Tiefschwarz E.W. (s. Seite 160).

Technische Bemerkungen. Wenn man statt m-Phenylendiamin das 1.2.4-Toluylendiamin verwendet, so erhält man einen ganz analogen Farbstoff, der aber etwas säureechter ist. Da bei diesem die eine p-Stelle zum Amidorest besetzt ist, so folgt daraus, daß die Formel des m-Phenylendiaminfarbstoffes durch obiges Schema richtig ausgedrückt ist, d. h. die zweite Azogruppe greift zwischen den beiden Amidogruppen ein, und nicht in Parastellung zum NH_2.

Kuppelt man dagegen das Diamin zuerst mit der Zwischenverbindung Benzidin-Salizylsäure und dann mit der Sulfanilsäure, so erhält man einen isomeren Farbstoff von untenstehender Formel, der merkwürdigerweise ganz wertlos ist.

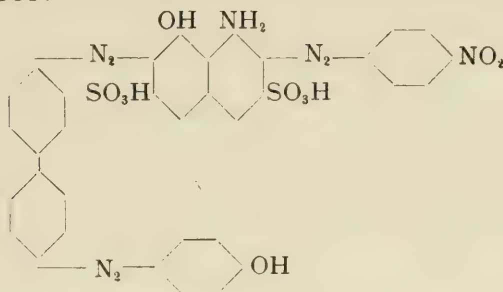


Sehr wichtig ist es, ganz reines Diamin zu verwenden, da Spuren von o- oder p-Phenylendiamin einen großen Teil der Diazosulfanilsäure und auch der Zwischenverbindung Benzidin-Salizylsäure zerstören. Die Lösung schäumt und der Farbstoff wird trübe und schwach. Bei der Verwendung reinster Materialien steigt die Ausbeute gegenüber unreiner technischer Diaminlösung um ca. 40 %.

Beide Farbstoffe, sowohl jener aus Phenylen- als auch jener aus Toluylendiamin, werden zur Herstellung von Mischfarben in großer Menge verwendet.

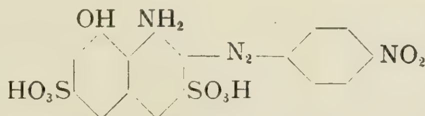
Diamingrün B von Cassella.

Formel:



Man diazotiert 14,5 g reines p-Nitranilin wie auf Seite 140 angegeben und tropft zu der eiskalten klaren Diazoniumlösung 34,1 g H-Säure (100 %ig), die in 200 cm^3 Wasser und 5,5 g Soda kalt gelöst ist. Die Dauer des Mischens beträgt 3/4 Stunden und man sorgt durch gutes mechanisches Rühren dafür, daß keine Brocken entstehen. Die H-Säure verbindet sich in 4—5 Stunden mit dem Nitranilin, wobei ein äquivalenter Teil Salzsäure frei wird. Man läßt nun mindestens 12 Stunden stehen und versetzt am andern Tage nach vorhergegangenem Aufwärmen auf 50° mit 20 g Natronlauge von 30 % NaOH und 40 g Soda. Der Monoazofarbstoff von der Formel

14,5 g p-Nitranilin diazot.
34,1 g H-Säure 100%ig
5.5 g Soda
20 g NaOH 30 %ig
40 g Soda



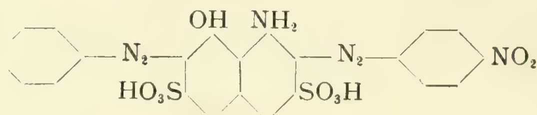
geht mit schön blauer Farbe in Lösung und wird nun mit 200 g Kochsalz ausgefällt. Nach einigen Stunden scheidet sich das glänzende Natronsalz in leicht filtrierbarer Form aus, worauf es abgenutscht und gepreßt wird. Die Mutterlauge ist stark blau gefärbt, gibt aber auch beim Sättigen mit Kochsalz keinen brauchbaren Farbstoff mehr und wird darum weggeworfen.

200—300 g NaCl

---

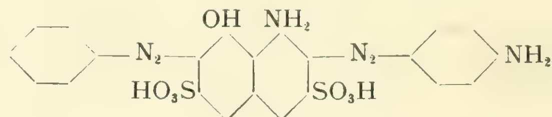
40 g Na_2CO_3 9,3 g Anilin diazotiert

Wenn man, statt den Farbstoff aus p-Nitranilin abzuscheiden, diesen mit der berechneten Menge an diazotiertem Anilin bei 5° kuppelt, dann erhält man das wichtige *Naphtolblauschwarz B* (C) von der Formel:



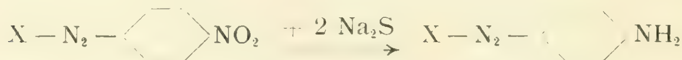
Man verzichtet in diesem Fall auf die Abscheidung des Monoazofarbstoffes, dagegen wirkt ein Überschuß an diazotiertem Anilin schädlich. Durch Aussalzen bei 90° mit 15% Kochsalz erhält man das Naphtolblauschwarz B schön bronceglänzend. Beiläufig sei erwähnt, daß man durch Reduktion des Naphtolblauschwarz B mit Na_2S bei 25° einen wertvollen dunkelgrünen Azofarbstoff erhält, das *Azodunkelgrün*, von nachstehender Formel:

50 g $Na_2S + 9\ H_2O$ 25° C



Der Farbstoff wird nach 3 Stunden bei 50° mit 15% Kochsalz und wenig Schwefelsäure ausgefällt. Er ist in Bikarbonat schwer löslich; die Mutterlauge ist stark gefärbt.

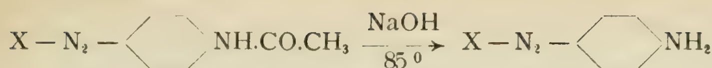
Ganz allgemein ist folgendes zu bemerken: Farbstoffe aus p-Nitranilin lassen sich mit der berechneten Menge Schwefelnatrium sozusagen quantitativ zum p-Phenylendiamin-Azofarbstoff reduzieren. Formulierung:



Dadurch erhält man neue Amidoazofarbstoffe, die man noch einmal diazotieren und mit andern Komponenten vereinigen kann. Die gleichen Amidoazofarbstoffe erhält man aber auch durch Verseifen der Azetyl-p-Phenylendiaminfarbstoffe*.

* Auch Formyl- und Oxalyl-p-Phenylendiamine werden verwendet.

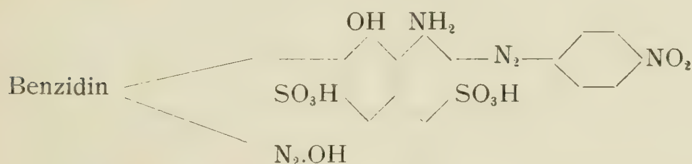
Formulierung:



Das Natronsalz löst man in 500 cm³ Wasser und 40 g Soda bei 80⁰ auf und läßt unter fortwährendem Rühren auf 20⁰ erkalten. Dann gibt man so viel Eis hinzu, daß die Temperatur auf 4⁰ fällt. Ein Teil des Farbstoffes scheidet sich in feiner Verteilung wieder aus. Zu dieser Suspension tropft man eine Lösung von Tetrazobenzidin, die wie auf Seite 142 angegeben dargestellt wurde, und zwar wird so lange von der Benzidinlösung zugegeben, bis ein Tropfen auf Filterpapier im Auslaufe mit alkalischer H-Säurelösung einen schwachen, aber deutlichen blauen Rand ergibt. Diese Färbung verschwindet am Anfang immer wieder, so daß man noch mehr Tetrazolösung zugeben muß. Man braucht im Ganzen gegen 18,6 g Benzidin und die Bildung der Zwischenverbindung bedarf ½ Stunde.

500 cm³ H_2O
40 g Soda
ca. 18,6 g Benzidin, tetrazotiert

Formel der Zwischenverbindung:



Zu dieser Verbindung gibt man 12 g mit wenig Wasser geschmolzenem Phenol und beläßt 3 Stunden auf 10⁰, worauf man langsam auf 30⁰ geht und über Nacht stehen läßt. Darauf erwärmt man auf 60⁰ und gibt so viel Natronlauge von 30 % NaOH zu (ca. 40 g), daß alles glatt in Lösung geht*. Nun versetzt man mit 150 g Kochsalz und tropft so

12 g Phenol
ca. 40 g NaOH 30%ig
150 g NaCl

* In Gegenwart von Holz oder reduzierenden Substanzen darf man dagegen Nitro-Azofarbstoffe nicht mit Lauge behandeln!

ca. 50 g H_2SO_4 50 %ig lange verdünnte Schwefelsäure zu, bis der Farbstoff ausgefallen ist (prüfen durch Tupfen auf Filterpapier). Man filtriert ab, preßt, und trocknet bei 90°. *Die Ausbeute beträgt ca. 110 g starke Ware.* Statt zum Abscheiden Natronlauge zu verwenden, kann man auch auf 90° erwärmen und heiß (300 g NaCl) mit 300 g Kochsalz aussalzen, erhält aber keinen so starken Farbstoff.

Technische Bemerkungen. Das Diamingrün B ist trotz seiner mäßigen Lichtechtheit einer der meistgebrauchten grünen Farbstoffe für Baumwolle. Es dient zum Färben der Isolierschicht der Kupferdrähte bei Telephon- und anderen Leitungen und zur Herstellung von Mischfarben. Wenn man an Stelle des Phenoles die Salizylsäure verwendet, so muß man diese an erster Stelle kuppeln, da sie sich in diesem Falle nicht gut mit Benzidin an zweiter Stelle kombinieren läßt. Es entsteht dann das *Diamingrün G*, das aber viel weniger gebraucht wird, denn die Bildung des Farbstoffes verläuft nicht so glatt, und der Preis ist infolgedessen bedeutend höher. Man heizt in der Technik immer durch Einblasen von Dampf und kann solche Farbstoffe nicht pressen, da sie einfach durch die Preßtücher hindurchgetrieben werden.

Beispiel einer mineralsauren Kuppelung eines energisch kuppelnden Amines mit einer schwierig kuppelnden Amidonaphtolsulfosäure:

Direkt-Tiefschwarz E.W. von Bayer.

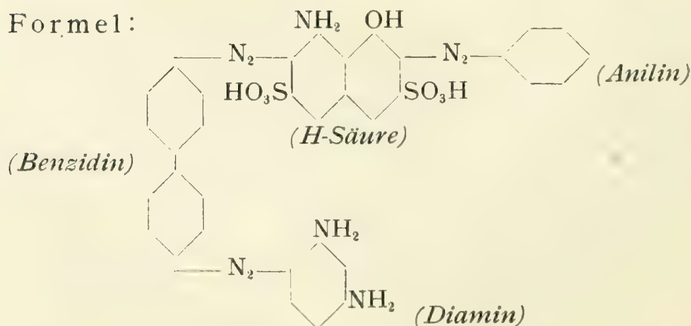




Abbildung 29

Ölbadkessel mit Doppelrührbock für zähe Schmelzen (Maßstab 1:25).

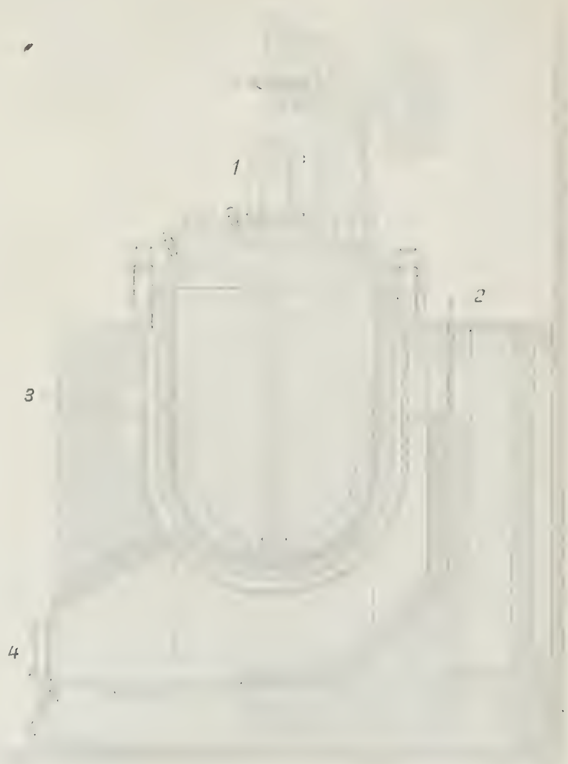


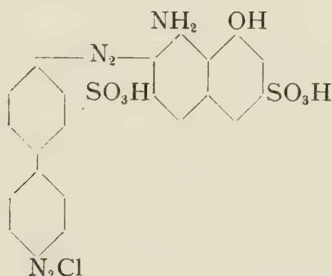
Abbildung 30

Durchschnitt durch einen Autoklaven 1:10.

1 Wassergekühlte Stopfbüchse, 2 Heizkanal mit Deckel und Schieber, 3 Rußtüren zum Reinigen der Feuerzüge, 4 Feuertüre.

Beim Diamingrün B haben wir eine mineralsaure Kuppelung der H-Säure mit p-Nitranilin kennen gelernt und gesehen, daß sich diese Komponenten sehr leicht zu einem Monoazofarbstoff vereinigen, indem die Azogruppe in ortho-Stellung zur Amidogruppe eingreift. Das Benzidin kuppelt nun bedeutend weniger energisch, und man ist genötigt, die freiwerdende Mineralsäure fortwährend abzustumpfen. Entgegen den Angaben der Patentliteratur ist es nicht möglich, diese Reaktion in essigsaurer Lösung vorzunehmen, weil die H-Säure in Gegenwart von Natriumazetat sofort in ortho-Stellung zum Hydroxyl kuppelt. Diese Tatsache hat Anlaß zu vielen Patentstreitigkeiten gegeben, die aber alle zu Gunsten des Patentinhabers der mineralsauren Kuppelung entschieden wurden.

a) Die Zwischenverbindung:



Man diazotiert 19,2 g 100 %iges Benzidin, wie auf S. 142 angegeben, und stellt die Temperatur auf 10—12 °. In diese Tetrazolösung tropft man innert einer Stunde die *filtrierte* Lösung von 34,1 g H-Säure, gelöst in 5,5 g Soda und 300 cm^3 Wasser. Die H-Säurelösung soll deutlich lakmussauer reagieren. Man rührt, immer bei 12 °, während 3 Stunden und tropft nun sehr vorsichtig eine Lösung von 5,5 g Soda in 60 cm^3 Wasser in 2 Stunden hinzu, wobei die mineralsaure Reaktion keinen Augenblick verschwinden darf. Nach weiteren 3 Stunden bei 12 ° tropft man, wenn nötig, noch so viel verdünnte Sodalösung hinzu, daß die Reaktion auf Kongopapier

19,2 g Benzidin, 100 %ig tetrazotiert

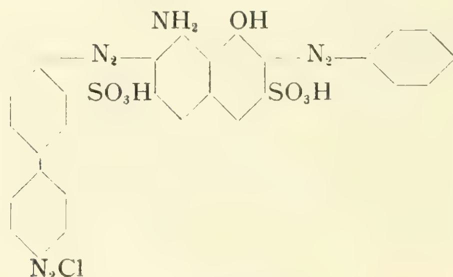
34,1 g H-Säure

5,5 g Soda

event. noch 0,3—0,5 g Soda

schwach, aber deutlich ist, und läßt über Nacht an einem kühlen Orte stehen. Die Reaktion auf Benzidin (mit H-Säurelösung) und ebenso jene auf H-Säure (mit diazotiertem Nitranilin) im Auslaufe auf Filterpapier ist nach 12 Stunden vollkommen verschwunden. Die Zwischenverbindung hat sich als pulveriger Niederschlag ausgeschieden.

b) Die Zwischenverbindung:



8,8 g Anilin diazotiert

Man diazotiert 8,8 g reines Anilin, wie auf Seite 140 angegeben, und gibt die Diazoniumlösung bei 5 ^{0} zu der ersten Zwischenverbindung. Wenn nötig, gibt man etwas Eis hinzu. Zu der gut bewegten Mischung stürzt man eine Lösung von 26 g Soda in 120 g kaltem Wasser. Man beobachtet, daß einen Augenblick Alles in Lösung geht, worauf sich die neue Zwischenverbindung vollkommen ausscheidet. Man darf nicht zu viel Soda verwenden, weil sonst ein Teil der Zwischenverbindung in die H-Säure neben das Hydroxyl kuppelt. Die Kuppelung kann durch Tüpfelproben leicht im Auslauf auf Filterpapier verfolgt werden. Die Reaktion auf Diazoniumbenzol verschwindet manchmal nicht vollständig, so daß man nach 15 Minuten zur Darstellung des Farbstoffes schreitet.

26 g Soda

11 g m-Phenylendiamin

Zu der zweiten Zwischenverbindung gibt man 11 g reinstes m-Phenylendiamin, gelöst in wenig Wasser, welches sehr rasch mit der Diazoverbindung kuppelt. Immer geht dabei ein Teil des gebildeten Farbstoffes in Lösung. Nach einer Stunde bei 14 ^{0} wärmt man vorsichtig auf 50 ^{0} und gibt noch 10 g Soda zu. Dann versetzt man mit 120 g Kochsalz und

10 g Soda

120 g NaCl

säuert unter stetem Rühren mit ca. 20 cm^3 konz. Salzsäure an, bis der Farbstoff vollständig ausgefallen ist. Er ist bei 50° in 10 %iger Kochsalzlösung und Bikarbonat unlöslich, aber nur, wenn er nicht vorher aufgekocht wurde. Das Produkt läßt sich ausgezeichnet filtrieren und wird nach dem Pressen bei 100° getrocknet. *Die Ausbeute beträgt ca. 100 g starken Farbstoff.* Damit er richtig auf Baumwolle zieht, muß er mit *6 % seines Gewichtes* mit Soda gemischt werden. ca. 20 cm^3 HCl

Mit *m-Toluylendiamin statt Phenylendiamin* erhält man das Tiefschwarz V, welches eine etwas rötere Nuance besitzt. Auch hier ist es nötig, nach dem Aufwärmen etwas Soda zuzugeben, damit ein gut filtrierbares Produkt entstehe.

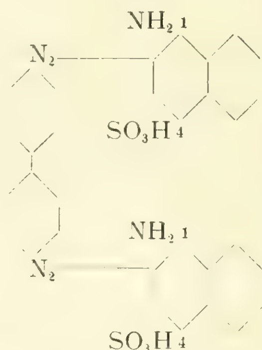
Technische Bemerkungen. Das beschriebene Baumwollschwarz ist das größte Direktschwarz der Farbentechnik. Es dient zum Färben von allen organischen Materialien, wie Baumwolle, Halbwolle, Leder etc. Man stellt es in den größten Azoeinrichtungen dar und verwendet dazu nur reinste Ausgangsmaterialien. Durch Benützung des aus Wasser umkristallisierten m-Phenylendiamins von Read Holliday erhält man die höchsten Farbstoffausbeuten und Produkte, welche bis zum letzten Nachzuge rein schwarz ausziehen. Es gehörte in die sogenannte Schwarzkonvention, welche die großen Farbwerke schlossen, um die Preise auf einem erträglichen Niveau zu halten. Die Preise für höchst konzentrierte Ware, die häufig nur mit 3 % Salz und 5 % Soda verdünnt war, betrugen 3 Fr., sogar oft weniger.

Kongorot.

Man diazotiert 18,6 g technisches Benzidin, wie auf Seite 142 angegeben, und vermischt diese Lösung mit 50 g 100 %igem Naphthionat und 50 g Natriumazetat, die in 200 cm^3 Wasser gelöst sind. Die Temperatur wird während einer Stunde auf 5° belassen, dann steigert man langsam auf 20° und läßt 5 Stunden bei dieser Temperatur stehen. Darauf geht man auf 30°, rührt 24 Stunden lang und steigert am dritten Tage bis auf 55°. Wenn die Kuppelung 2½ Tage gedauert hat, kocht man auf und versetzt mit 40 g gebrannter 18,6 g Benzidin, tetrazotiert 50 g Naphthionat 50 g Na-azetat 40 g MgO

Magnesia, wodurch das schwer lösliche Magnesiumsalz des Kongorot gefällt wird. Dieses filtriert man und wäscht es gründlich aus. Die Verunreinigungen werden so vollkommen entfernt. Das gewaschene Magnesiumsalz teigt man mit 500 cm³ kochendem Wasser an und versetzt es mit 15 g Soda, wodurch die Magnesia als Karbonat gefällt und der Farbstoff als Natronsalz gelöst wird. Die heiße Lösung wird filtriert, der Magnesit mit Wasser gewaschen und aus dem Filtrate das Kongorot mit 15 Volumprozent Kochsalz gefällt. Der Farbstoff fällt hellrot aus und ergibt nach dem Trocknen *eine Ausbeute von ca. 70 g.*

Formel:



Technische Bemerkungen. Das Kongorot, der erste Benzidinfarbstoff überhaupt, wird trotz seiner großen Säureempfindlichkeit viel gebraucht, denn es wird an Schönheit von keinem Direktfarbstoff übertroffen. Es wurde nur noch von zwei oder drei Fabriken erzeugt, da die Preise keinen Gewinn mehr erlaubten. Man bezahlte für Handelsware, welche ca. 60 % Salz enthielt, nur 70 Cts. pro Kilogramm.

Im Großen verfährt man bei der Kuppelung oft etwas anders als im Laboratorium. Man kann die Kuppelung außerordentlich beschleunigen, wenn man das Naphthionat bei 85° mit der Tetrazolösung des Benzidins mischt, wobei sehr gutes Rühren unerläßlich ist. Man fabriziert in diesem Falle kleine Fabrikationsansätze, kann dafür aber 8—10mal im Tage ansetzen. Das überschüssige Naphthionat wird oft regeneriert.

Neben dem Kongorot spielt das *Benzopurpurin* aus o-Tolidin und Naphthionsäure eine große Rolle. Hier kann man nicht heiß

kuppeln, da die Tetrazoverbindung des o-Tolidins zu leicht zersetzlich ist. Dieser Farbstoff ist etwas weniger säureempfindlich als Kongorot und wurde, wie jenes, besonders im Orient viel gebraucht. Es zeigt sich, daß in den industriearmen Ländern des Mittelmeeres, mit ihrer Atmosphäre, die frei ist von schwefliger- und Schwefelsäure, derartige Färbungen viel solider sind als bei uns.

Verschiedene Azofarbstoffe:

Tropäolin oder Orange IV
(Azogelb)
aus Sulfanilsäure und Diphenylamin.

Die Kuppelung der Sulfanilsäure mit dem Diphenylamin ist ein interessantes Beispiel einer mineralsauren Kuppelung. Es ist hier nicht möglich, in neutraler oder gar alkalischer Lösung zu arbeiten, weil die Diazosulfanilsäure durch Soda sofort zersetzt wird und sie in neutraler Lösung überraschenderweise gar nicht reagiert. Ferner ist das Diphenylamin in Wasser ganz unlöslich, so daß man in wässerig-alkoholischer Lösung kuppeln muß. Zwar kann man unter gewissen Bedingungen auch ohne Alkohol arbeiten, aber in diesem Falle bleibt immer so viel Diphenylamin übrig, daß die Nitrierung des Farbstoffes erschwert wird. Außer dem Orange IV sind aber auch seine Nitroderivate sehr wertvoll. Ich ziehe daher die alkoholische Kuppelung der wässerigen vor, besonders weil die Ausbeute besser ist und dadurch der kleine Spritverlust ausgeglichen wird.

Ich habe erwähnt, daß Diphenylamin der Nitrierung hinderlich ist, in erhöhtem Maße sind es noch andere Verunreinigungen, welche das Orange IV begleiten. Will man Tropäolin in Azogelb überführen, so ist die absolute Reinheit der Tropäolinsäure unerläßlich, geringe Verunreinigungen erniedrigen die Ausbeute um 30—50 %. Hat man eine reine Farbstoffsäure zur Verfügung, dann ist die Art der Nitrierung

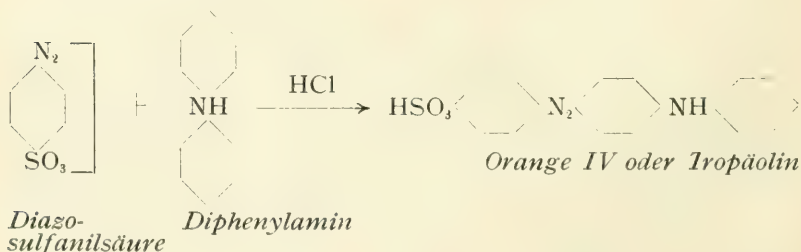
ziemlich Nebensache. Diese Operation ist dadurch interessant, daß über das Nitrosamin und Nitramin zum Nitrokörper gelangt wird. Man nitrosiert das Tropäolin mit salpetriger Säure und oxydiert mit sehr verdünnter Salpetersäure. Es bildet sich intermediär das Nitramin, welches sich unter dem Einfluß der Mineralsäure sofort in den Nitrokörper umlagert, genau wie sich das Bamberger'sche Phenylnitramin in ortho-Nitranilin umlagert. Die gleichen Verhältnisse treffen wir beim Methylengrün (s. d.).

Das Tropäolin wird wegen seiner reinen Nuance und der genügenden Licht- und Waschechtheit oft für Wolle gebraucht. In Mischungen mit vielen Farbstoffen erhöht es deren Stärke beträchtlich. Besonders wichtig ist diese Eigenschaft in dem vielgebrauchten Säureschwarz 4 B, einer Mischung aus je ca. 45 % Naphtolblauschwarz B und Naphtylaminschwarz D zusammen mit je 5 % Tropäolin und Echtrot A V. Versuche, das Tropäolin hier durch andere gelbe Farbstoffe zu ersetzen, haben gezeigt, daß nur noch das Metanilgelb, welches aus Metanilsäure und Diphenylamin entsteht, die gleiche Wirkung hat. Die Verstärkung beträgt gegen 30 %.

Für Seide braucht man die säureechten Azogelb, die auf mit Zinn-Phosphat beschwerte Seide gut ziehen. Zur Erzeugung von wasserechten Gelb- und Brauntönen sind die Azogelb unentbehrlich geworden.

a) Tropäolin oder Orange IV.

Formulierung:



Man löst 52 g (3/10 Mol.) 100 %ige Sulfanilsäure in 16 g Soda und 300 cm³ Wasser und kocht das überschüssige Anilin mit den Wasserdämpfen weg. Darauf filtriert man von Verunreinigungen ab und säuert mit 35 g konz. Schwefelsäure an. Durch Außenkühlung erniedrigt man die Temperatur auf 12⁰ und diazotiert mit 22 g Natriumnitrit, das in wenig Wasser gelöst ist. Nach einer Stunde filtriert man die schwerlösliche Diazosulfanilsäure* ab, spült mit der Mutterlauge auf die Nutsche und teigt die Kristalle mit 250 cm³ Alkohol von 90 % an**. Man kühlt auf 12⁰ und vermischt mit 38 g feinpulverisiertem Diphenylamin, wobei keine Farbstoffbildung eintritt. Dann bedeckt man das Gefäß mit einem Deckel aus Pappe oder einem Bleiblech und gibt unter gutem Rühren 12 g konzentrierte Salzsäure zu. Die Temperatur wird eine Stunde auf 12⁰ gehalten, zwei auf 14⁰ und zwei auf 18⁰, zum Schlusse steigert man das Wasserbad auf 35⁰. Der Farbstoff, der an die Wandungen des Bechers gespritzt wird, muß mit wenig Alkohol heruntergespült werden. Während der ganzen Reaktion soll gar keine Gasentwicklung bemerkbar sein. Wenn möglich, rührt man noch 6 Stunden und verdünnt am andern Tage mit einem Liter Wasser von 50⁰. Die unlösliche Tropäolinsäure wird abfiltriert und sehr gut mit Wasser ausgewaschen, bis die Waschflüssigkeit rein gelb abläuft. Dann nimmt man sie aus der Nutsche, wobei man die merkwürdige Beobachtung macht, daß die anscheinend ganz feste Masse, sowie sie bearbeitet wird, vollkommen flüssig wird. In der Technik ist sogar diese Erscheinung ein sicheres Kriterium für die Reinheit der Säure. Je flüssiger der aus dem festen Preßkuchen entstehende Brei ist, desto reiner ist das Tropäolin. Man teigt nun den glänzenden, graublauen Teig mit 200 cm³ Wasser an, kocht auf und versetzt

52 g 100 %ige Sulfanilsäure
16 g Soda
300 cm³ H_2O
35 g H_2SO_4 66⁰ Bé
22 g $NaNO_2$
250 cm³ Alkohol, 90 %ig
38 g Diphenylamin
12 g HCl 30 %ig
200 cm³ H_2O

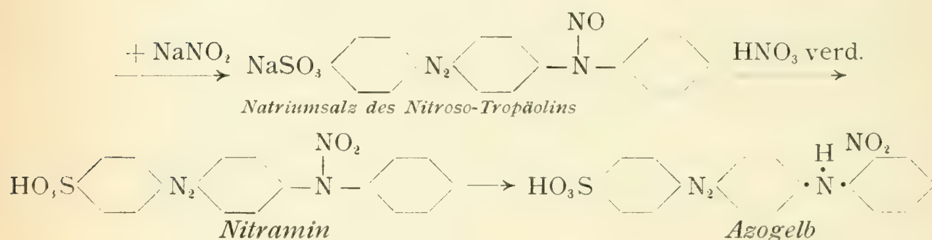
* Diazosulfanilsäure ist in feuchtem Zustande harmlos, aber, wenn sie ganz trocken ist, außerordentlich explosiv.

** Der Alkohol darf nicht mit Pyridinbasen denaturiert sein, Benzol dagegen ist unschädlich.

30 g K_2CO_3 mit 30 g Pottasche. Das prächtig kristallisierte Kaliumsalz des Farbstoffes fällt innert 24 Stunden vollkommen aus, wird abfiltriert und bei 100 ^{0} getrocknet. *Man erhält rund 75 g konzentrierte Ware.* (Das Natriumsalz ist schwerlöslich und unscheinbar, weshalb es von den Färbern nicht gerne verwendet wird.)

b) *Azogelb* (*Indischgelb, Helianthin etc.*).

Formulierung:



Man verrührt die frische, sehr gut ausgewaschene Tropäolinsäure mit 300 cm³ Wasser und versetzt bei 5 ^{0} mit 16 g 100 %igem Natriumnitrit. Dabei soll man sehr langsam rühren, weil kein Schaum entstehen darf, der die nachfolgende Nitrierung hindert. Nach zwei Stunden ist das blaßgelbe Nitrosamin ausgefallen, und man gibt nun 40 g Salpetersäure von 60 % HNO_3 hinzu, worauf man wieder 2 Stunden rührt. Dann steigert man die Temperatur vorsichtig auf 68 ^{0}. Die Masse beginnt zu schäumen, wird allmählich dunkler, und in 25 Minuten ist Alles in Lösung gegangen. Man erwärmt noch 10 Minuten auf 71 ^{0}, verdünnt mit 500 cm³ Wasser, neutralisiert mit 25 g Soda und fällt das Azogelb mit 200 g Kochsalz. Es scheidet sich im Laufe eines Tages als orangeroter krümmeliger Niederschlag aus, der nach 24 Stunden filtriert und gepreßt wird. Man trocknet bei 60 ^{0}, da sonst Zersetzung eintritt. *Die Ausbeute beträgt ca. 100 g.*

300 cm³ H_2O — 16 g $NaNO_2$ 100 %ig — 40 g HNO_3 60 %ig = 40 ^{0} Bé — 500 cm³ H_2O — 25 g Na_2CO_3 — 200 g NaCl

Die Mutterlauge ist immer stark gefärbt, denn die Nitrierung verläuft niemals glatt, sondern es bildet sich unter

dem Einfluß der Salpetersäure aus dem Tropäolin zum Teil Nitro-Diphenylamin neben Diazosulfanilsäure. Die Bildung des Diazokörpers kann man leicht erkennen, wenn man einen Tropfen des Nitrierungsgemisches ganz am Anfange auf Filterpapier bringt und in den hellgelben Auslauf mit alkalischer H-Säurelösung tupft. Dabei bildet sich sofort der rote Azofarbstoff aus Sulfanilsäure und H-Säure. In einigen Fabriken fabriziert man sogar aus der sauren Mutterlauge ein unreines Orange II (s. Seite 145).

Das so erzeugte Azogelb ist gegen verdünnte Mineralsäure unempfindlich, genügt aber für gewisse Zwecke des Seidenfärbers noch nicht. Durch energischere Einwirkung von mehr Salpetersäure erhält man grünstichigere und vollkommen säureechte Marken.

Will man die G-Marke fabrizieren, so verfährt man etwas anders als beim gewöhnlichen Azogelb. Statt 40 g Salpetersäure von 60 % nimmt man 90 g und beginnt die Nitrierung bei 40 °. Innert zwei Stunden steigert man bis 70 ° und beläßt darauf während zwei Stunden, worauf der Farbstoff säureecht geworden ist. Trotzdem darf man ihn nicht ohne weiteres aufarbeiten, da er schleimig ausfällt und unfiltrierbar ist. Man gibt daher in die Nitrierflüssigkeit 100 g Kochsalz, verdünnt auf 1 Liter und rührt bei 70 °, bis die ausgefallenen Flocken hellorange und pulverig geworden sind, was in 1—2 Stunden der Fall ist. Nun erst verdünnt man mit 500 cm³ Wasser und verfährt wie beim Azogelb angegeben. *Die Ausbeute an Azogelb G beträgt ca. 95 g.*

90 g HNO_3 60 %ig

100 g NaCl

500 cm³ H_2O

30 g Na_2CO_3

Die nitrierten Tropäoline spalten beim Lösen in heißem Wasser salpetrige Säure ab, wodurch die Kupfergeräte des Färbers angegriffen werden. Daher verlangen einige Färber salpetrigsäurefreie Azogelb, die man auf folgende Weise darstellt. Das frischfiltrierte Azogelb wird mit dem vierfachen Gewichte Wasser auf 90 ° erwärmt, wodurch der größte Teil der salpetrigen und Salpetersäure abgespalten wird. Nach ca. 3 Stunden gibt man noch 5 % Natriumbisulfit zu, wodurch die letzten Spuren der Salpetersäure entfernt werden. Die Masse stößt rote Gase aus und schäumt

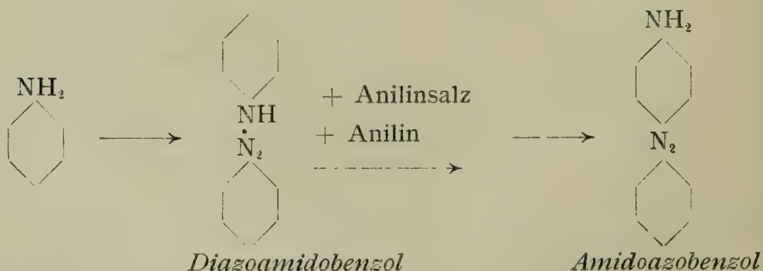
ziemlich stark, weshalb man große Kufen verwenden muß. Immer geht bei dieser Behandlung 15—20 % an Farbstoff verloren (s. auch Azoflavin FF).

Technische Bemerkungen. Die Diazotierung und Kuppelung der Sulfanilsäure erfolgt in großen, emaillierten Gefässen. Als Rührer verwendet man oft dicke Glasstäbe, welche in einen Holzbalken eingespannt sind, der aber die Flüssigkeit nicht berührt. Die Diazosulfanilsäure wird abgenutscht (s. Tafel VI). Statt eines emaillierten Thermometerrohres verwende ich eines aus Bambus, das sehr lange hält. Eine richtige Tropäolinsäure muß ganz dünnflüssig sein und sich mit Leichtigkeit aus dem Kuppelungsgefässe herausdrücken lassen. Nach dem Auswaschen und kräftigen Ausblasen in der Filterpresse wiegt die feuchte Tropäolinsäure aus 38 kg Diphenylamin ziemlich genau 200 kg. Eine Abweichung von 10 kg mehr oder weniger zeigt, daß Verunreinigungen vorhanden sind. Der Alkohol wird aufgefangen und nach der Neutralisation mit Soda rektifiziert. Man verliert ca. 15 % bei einer Operation.

Die Nitrierung erfolgt in Pitchpinekufen von ca. 2500 Liter Inhalt. Sie haben einen guten Abzug (s. Tafel VII, Fig. 6) und halten über ein Jahr. Die Stelle, wo man den Dampf zum Aufheizen einbläst, muß durch ein mit Holzbolzen befestigtes Brett vor dem Dampfstrahl geschützt werden.

Amidoazobenzol aus Anilin.

Formulierung:



250 g Anilin, 110 cm³ HCl konz.

In einem Becher aus Glas oder Porzellan werden 250 g Anilin unter gutem Rühren mit 110 cm³ konzentrierter Salz-

säure gemischt, auf 32 ⁰ von außen abgekühlt und bei dieser Temperatur innert ½ Stunde 45 g 100 %iges Natriumnitrit in wenig Wasser zugegeben. Dabei darf die Temperatur nicht über 34 ⁰ steigen. Nach 2 Stunden erhöht man die Temperatur auf 40 ⁰ und nach einer weiteren Stunde noch für 3 Stunden auf 46 ⁰. Das Gemisch schüttet man nun in eine Porzellanschale zu 250 cm³ Wasser und 250 g Eis und versetzt so lange mit konzentrierter Salzsäure, bis die Reaktion deutlich kongosauer wird. Das überschüssige Anilin geht dabei in Lösung, während das schwerlösliche salzsaure Amidoazobenzol ungelöst zurückbleibt. Man verbraucht ungefähr 200 cm³ Salzsäure. Das Chlorhydrat wird abfiltriert, mit 10 %igem Salzwasser, dem 2 % Salzsäure zugesetzt ist, gründlich ausgewaschen und zum Schlusse das Salz mit wenig 2 %iger Salzsäure verdrängt. Man trocknet bei 50 ⁰ und soll jede Überhitzung vermeiden, weil sich sonst sehr leicht durch innere Kondensation blauschwarze Farbstoffe bilden, sogenannte *Induline. Die Ausbeute an reinem, trockenem, salzsaurem Amidoazobenzol beträgt ca. 125 g.* Für die Darstellung von Farbstoffen verzichtet man auf die Isolierung der freien Base und verarbeitet immer das salzsaure Salz.

45 g $NaNO_2$ 100 %ig

ca. 220 g HCl

Echtgelb. Das Echtgelb ist die Disulfosäure des Amidoazobenzols. Die erste Sulfogruppe tritt in para-Stelluug zur Azogruppe ein, und es entsteht ein gelber Wollfarbstoff, der in bezug auf Echtheit nur bescheidenen Ansprüchen genügt. Erst wenn man eine zweite Sulfogruppe einführt, die gezwungen ist, in ortho-Stellung zur Amidogruppe (oder Azogruppe) zu treten, erhöht sich die Lichtechtheit außerordentlich.

Diese Sulfurierung gestaltet sich sehr einfach. Man trägt einen Teil salzsaures Amidoazobenzol in die dreifache Menge Oleum von 25 % SO_3 und rührt bei 25 ⁰, bis sich eine Probe in Soda glatt löst. Dann erhöht man die Temperatur immer unter gutem Rühren auf 40 ⁰ und erwärmt so lange, bis eine Probe in viel Wasser vollkommen löslich ist, was ungefähr 5 Stunden dauert. Dann gießt man die fertige Sulfurierung in die sechsfache Menge Eis und salzt mit 200 g Kochsalz pro Liter das Mononatriumsalz der Disulfosäure

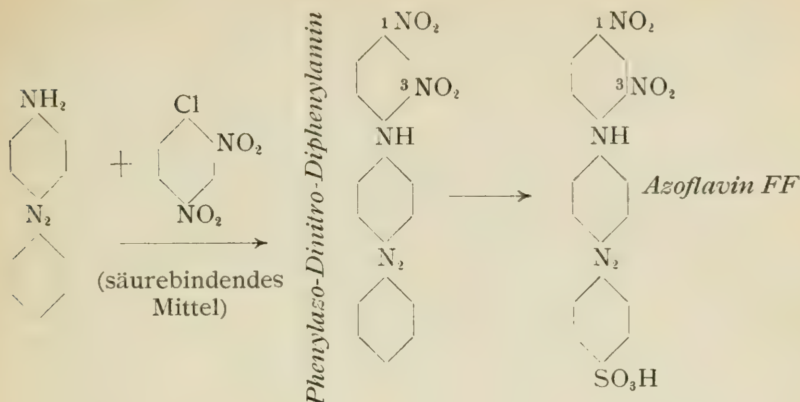
aus. Der fleischfarbige Niederschlag wird filtriert, mit 15 %igem Salzwasser gründlich gewaschen und der Filterkuchen dann in wenig Wasser angerührt. Bei 50° versetzt man mit so viel Soda, daß die Farbe rein gelb wird, wozu man je nach dem Auswaschen mehr oder weniger braucht. Man kann das Echtgelb nicht aussalzen, sondern verdampft es unter 90° direkt zur Trockne. *Die Ausbeute beträgt ca. 200 % des Ausgangsmaterials.*

Das Amidoazobenzol wird in der Technik in großen Emaillekesseln von 300–400 Litern Inhalt dargestellt. Das Aussäuern erfolgt in den gewöhnlichen Holzkufen und die anilinhaltige Mutterlauge wird mit Kalk und Wasserdampf auf Anilin verarbeitet, der Verlust beträgt gegen 15 %.

Das Echtgelb ist trotz gegenteiliger Behauptung nicht so lichtecht wie Tartrazin und sehr viel weniger echt als die Pyrazolonfarbstoffe, welche eine Sulfogruppe in ortho-Stellung zur Azogruppe besitzen. Das Amidoazobenzol ist ein wichtiges Ausgangsmaterial für viele Disazofarbstoffe. Wenn man es diazotiert und auf Phenole, Naphtole und andere Kuppelungskomponenten einwirken läßt, so entstehen sekundäre Disazofarbstoffe, deren erster (die Kombination: Amidoazobenzolsulfosäure + β-Naphtol) der sogenannte Biebricher Scharlach ist. Daher nennt man diese Klasse von sekundären Disazofarbstoffen allgemein Farbstoffe vom Typus des *Biebricher Scharlach.* Die Diazotierung des Amidoazobenzoles dauert mehrere Stunden. Man suspendiert das frisch dargestellte salzsaure Amidoazobenzol in der 5fachen Menge Wasser und gibt auf ein Molekül salzsaures Salz noch 150 g Salzsäure zu. Es ist also nötig, sich vor der eigentlichen Diazotierung durch Verarbeitung einer kleinen Probe bei großer Verdünnung Klarheit zu verschaffen, wie viel Natriumnitrit voraussichtlich verbraucht wird. Die Diazotierung des Amidoazobenzoles erfolgt bei 10—14° und dauert im Großen oft einen ganzen Tag. Die fertig diazotierte Masse soll entweder sofort verarbeitet oder dann mit Eis auf 0° gestellt werden.

Das Amidoazobenzol kann sich infolge der Amidogruppe genau wie Anilin mit Dinitrochlorbenzol kondensieren. Dabei entsteht das Phenylazo-Dinitro-Diphenylamin, eine fast unlösliche, schön kristallisierte Substanz. Diese läßt sich nun mit Schwefelsäure-Monohydrat leicht in die Monosulfosäure überführen, wodurch ein Nitroazofarbstoff entsteht, der genau gleich zusammengesetzt ist, wie das auf S. 168 beschriebene Azogelb von Weiler-ter-Meer. Er zeichnet sich aber vor diesem durch seine vollkommene Ein-

Azoflavin FF (B.A.S.F.). Formulierung:



heitlichkeit aus und spaltet beim Kochen keine salpetrige Säure ab. Aus diesem Grunde ziehen es gewisse Seidenfärber den gewöhnlichen Azogelb vor, trotzdem der Preis etwas höher ist.

a) Kondensation von Amidoazobenzol mit Dinitrochlorbenzol. Man erhitzt 100 g 100 %iges, aber noch feuchtes, salzsaures Amidoazobenzol, 100 g Dinitrochlorbenzol und 250 g kristallisiertes Natriumazetat unter Rühren und Rückfluß mit 600 g Alkohol von ca. 90 % während 6 Stunden. Das Kondensationsprodukt scheidet sich in der Form von rotbraunen, glänzenden Kristallen aus, die heiß abfiltriert und mit etwas Alkohol gewaschen werden. *Die Kristalle werden bei 100⁰ getrocknet und wiegen dann ca. 115 g.*

100 g salzs. Amidoazobenzol

100 g Dinitrochlorbenzol

250 g Naazetat

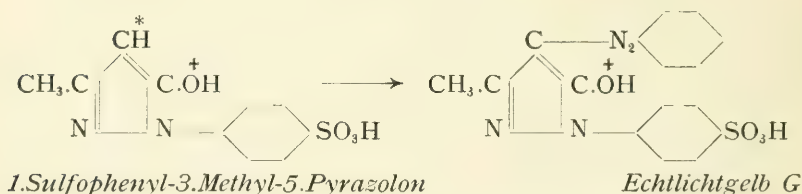
600 g Alkohol, 90 %ig

b) Sulfuration. Ein Teil des Kondensationsproduktes wird in 3 Teile Monohydrat eingetragen und bei 30⁰ eine Stunde verrührt, worauf man vorsichtig auf 45⁰ steigert. Nach 1—2 Stunden löst sich eine Probe klar in verdünnter Sodalösung auf. Nun gießt man in die sechsfache Wassermenge und salzt den Farbstoff aus. Er wird sauer abfiltriert, mit 15 %iger Kochsalzlösung gewaschen und dann in wenig heißem Wasser mit der nötigen Menge Soda klar gelöst. Man salzt mit 15 Volumprozent Kochsalz aus und erhält zuerst eine gelatinöse Fällung des Natriumsalzes, welche aber rasch schön kristallinisch und leicht filtrierbar wird. *Die Ausbeute aus 100 g Kondensationsprodukt beträgt ca. 125 g starken Farbstoff.* Das Azoflavin FF hat die Nuance der niedrig nitrierten Tropäoline und die große Säurebeständigkeit der höchst nitrierten Azogelb.

Echtlichtgelb G von Bayer.

Das Echtlichtgelb G von Bayer ist der einfachste Vertreter der Pyrazolonfarbstoffe. Diese werden auf zwei verschiedene Arten gewonnen, einmal aus Dioxyweinsäure* und Phenylhydrazinen, und anderseits aus Phenylmethylpyrazolonen durch Kuppelung mit Diazokomponenten. Der zweite Weg ist ein einfacher und hat daher die alte Methode in den Hintergrund gedrängt, obschon noch heute große Mengen an Tartrazin (aus Dioxyweinsäure und Phenylhydrazinsulfosäure) verbraucht werden. Man stellt aus einem gegebenen Phenylhydrazin, z. B. aus der auf Seite 81 beschriebenen Phenylhydrazinsulfosäure und Azetessigester, das Pyrazolon dar und kuppelt dieses mit Anilin.

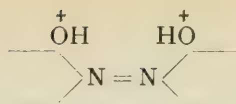
Formel:



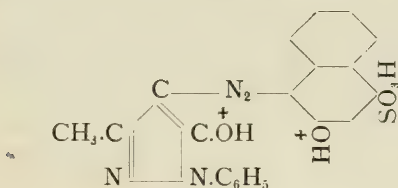
1.Sulfophenyl-3.Methyl-5.Pyrazolon — *Echtlichtgelb G*

In der Formel für die Phenylmethylpyrazolonsulfosäure ist das Wasserstoffatom, welches bei der Kuppelung durch die Azogruppe ersetzt wird, mit einem * bezeichnet. Dieses Wasserstoffatom ist in o-Stellung zu einer Hydroxylpruppe +, welche die Bildung von Kuppelungsprodukten ermöglicht. Sie wirkt genau wie die Hydroxylgruppe in Phenolen und Naphtolen und kann in Azofarbstoffen aus o-Amidophenolen oder o-Amidonaphtolen lackbildend wirken. Es entstehen Farbstoffe vom Typus:

* Auch andere o-Diketone werden verwendet.



So entsteht z. B. aus der auf Seite 63 beschriebenen 1.2.4-Amidonaphtolsulfosäure und dem Phenylmethylpyrazolon (aus Phenylhydrazin und Azetessigester) das Eriochromrot B von Geigy, ein sehr echter Chrom-Wollfarbstoff.



Eriochromrot B (H. Hagenbach)

a) *1.Sulfophenyl-3.Methyl-5.Pyrazolon.* Man löst 19,7 g 100 %ige Phenylhydrazinsulfosäure in 80 g Essigsäure von 40 % und gibt 13 g Azetessigester hinzu. Darauf kocht man unter Rückfluß eine Stunde lang, kühlt unter stetem Rühren auf 15 ^{0} und filtriert den dicken Kristallbrei ab. *Die Ausbeute an trockener Substanz ist 27 g 90 %iges Pyrazolon.* Die Bestimmung erfolgt mit diazotiertem Anilin in essigsaurer Lösung (s. analytische Vorschriften).

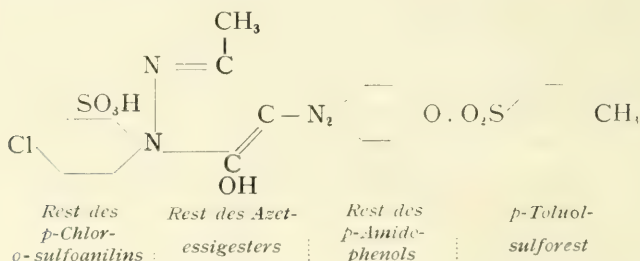
19,7 g Phenylhydrazinsulfosäure 100 %ig
80 g Essigsäure, 40 %ig
13 g Azetessigester

b) *Echtlichtgelb G.* Man löst 26 g (1/10 Mol.) 100 %iges Sulfophenylmethylpyrazolon in 6 g Soda und 120 cm³ Wasser und gibt darauf 30 g Natriumazetat hinzu. Bei 0 ^{0} vermischt man mit einer Phenyldiazoniumlösung, bereitet aus 9,3 g Anilin, und rührt so lange, bis eine kleine, mit Salz gefällte Probe mit alkalischer Resorzinlösung keine rote Färbung mehr ergibt, was in 4—6 Stunden der Fall ist. Nun kocht man auf und salzt mit 100 g Kochsalz aus. *Die Ausbeute beträgt ca. 40 g starken Farbstoff.*

26 g «Pyrazolon»
6 g Na_2CO_3
120 cm³ H_2O
9,3 g diaz. Anilin
100 g NaCl

Diese Pyrazolonfarben, besonders die komplizierteren, sind viel echter als das Echtgelb (s. S. 171). Farbstoffe aus o-Sulfoaminen,

wie z. B. p-Toluidin-o-Sulfosäure oder p-Chloranilin-o-Sulfosäure, gehören zu den lichtechtesten gelben Farbstoffen, welche überhaupt bekannt sind. Man kann aber die Lichtechtheit noch weiter erhöhen, wenn man an Stelle von Sulfophenylpyrazolonen chlorierte Phenylpyrazolone zum Aufbau der Azofarbstoffe verwendet. Die *Xylengelb* von Sandoz sind derartige Chlorderivate, die trotz ihres ziemlich hohen Preises, gerade wegen der unerreichten Lichtechtheit, immer mehr gebraucht werden. Die Variationsmöglichkeiten sind fast unbegrenzt, und ich will nur einen Farbstoff im Formelbilde wiedergeben, das *Polargelb 5 G von Geigy*. Dieses hat untenstehende Zusammensetzung:



Polargelb 5 G (Richard), Schweiz. Kavalleriegelb.

Man kondensiert p-Chlor-o-Sulfophenylhydrazin mit Azetessigester und kuppelt das entstandene Pyrazolon mit Diazo-p-Amidophenol in essigsaurer Lösung. Den gebildeten, alkaliempfindlichen Azofarbstoff behandelt man bei 70° in Gegenwart von Soda und einem Molekül Natronlauge mit p-Toluolsulfochlorid, wodurch die Hydroxylgruppe verestert wird. Durch diese Esterbildung wird der Farbstoff gegen Alkalien gänzlich unempfindlich und gleichzeitig walkecht auf Wolle.

Technische Bemerkungen. Die Fabrikation der Pyrazolonfarbstoffe ist einfach und man kondensiert das Arylhydrazin meistens in Emaillegefässen, damit man möglichst wenig von der teuren Substanz verliert. Die Kuppelung und Diazotierung bietet nichts Neues.

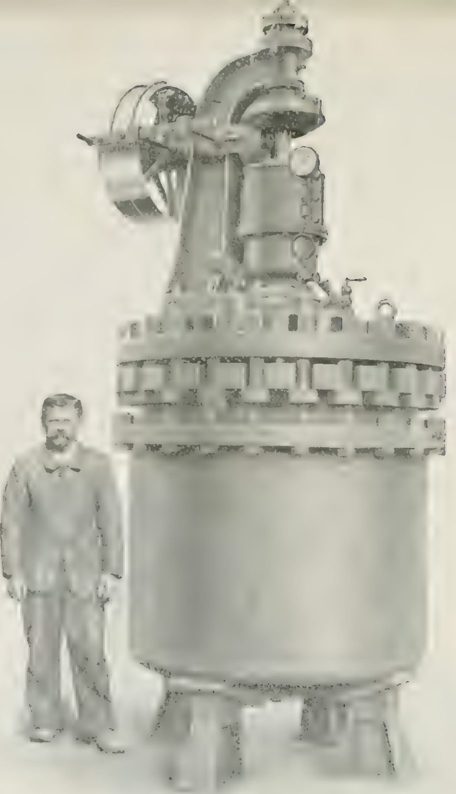


Abbildung 31
Großautoklav aus Gußeisen mit Dampfheizung
von Gebr. Sulzer.

Inhalt 1400 Liter; Maximaldruck 25 Atm. Die wassergekühlte Stopfbüchse ist infolge des hohen Rührbockes leicht zugänglich. Man sieht oben rechts einen Hahn, durch den man Proben entnehmen kann.

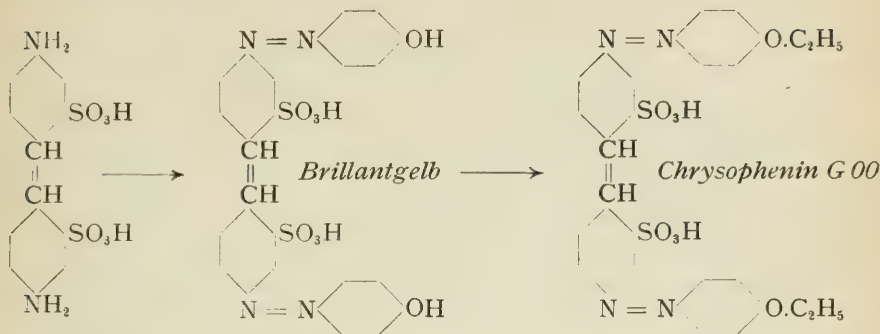


Abbildung 32
Großautoklav aus Stahlguß
von v. Roll.

Inhalt 1500 Liter; Maximaldruck 40 Atmosphären. (Die Stopfbüchse ist zu nahe an dem Rührbock, wodurch das Verpacken schwierig ist.)

Chrysophenin G 00.

Formulierung:



Man löst 34 g (1/10 Molekül) Diamidostilbendisulfosäure (100 %ig) in 11 g Soda und 200 cm^3 Wasser und fällt nach dem Erkalten die Säure mit 50 cm^3 (ca. 60 g) konzentrierter Salzsäure von 30 % HCl aus. Durch Zusatz von Eis erniedrigt man die Temperatur auf 5 ^{0} und diazotiert innert zwei Stunden mit 14 g 100 %igem Natriumnitrit. Es soll zum Schlusse ein kleiner, aber deutlicher Überschuß an salpetriger Säure nachweisbar sein. Nun fügt man so viel Eis hinzu, daß die Temperatur auf 0 ^{0} fällt, und dann 20 g Phenol, das man mit wenig Wasser verflüssigt hat. In die gut bewegte Suspension von Tetrazokörper und Phenol stürzt man auf einmal 50 g Soda, welche in 200 g Wasser gelöst sind*. Der Eiszusatz sei so berechnet, daß die Temperatur nach dem Zusammengeben ca. 8 ^{0} betrage. Es geht Alles in Lösung,

34 g Diamidostilbendisulfosäure

11 g Soda

60 g HCl 30 %ig

14 g NaO_2 100 %ig

20 g Phenol

50 g Soda

---

* Phenol kuppelt entgegen vielfacher Annahme gar nicht leicht mit Diazokomponenten. Es bilden sich oft Diazoäther, was den Eindruck erweckt, daß ein richtiger Azokörper vorliege. Wenn man aber so verfährt, wie ich es bei der Kuppelung des Brillantgelbes angegeben habe, also zuerst den mineralsauren Diazoniumkörper mit dem Phenol (auch Kresol) vermischt und dann Soda und keine Natronlauge zugibt, so erhält man den Azofarbstoff in viel besserer Ausbeute.

100 g NaCl
ca. 100 g HCl

und nach einiger Zeit fällt ein Teil des Brillantgelb aus. Nach zwei Stunden erwärmt man auf 70 ⁰ und gibt 100 g Kochsalz und so viel Salzsäure zu, daß der Farbstoff vollkommen ausgefällt ist, ohne daß aber ein Farbenumschlag von gelb nach blau eintritt. Nach dem Erkalten filtriert man ab und saugt den Niederschlag an der Pumpe möglichst trocken. Er wiegt ca. 180 g.

Preßkuchen 200 g
50 g Na_2CO_3
30 g NaOH 30 %ig
250 g Alkohol
ca. 40 g C_2H_5Cl

Äthylierung. Der feuchte Preßkuchen wird mit Wasser auf 200 g gestellt und mit 50 g fester, kalzinierter Soda und 30 g Natronlauge von 35 % versetzt. Die teigige Mischung füllt man in den Rühr- oder Rotierautoklaven und gibt noch 250 g Alkohol von 90 % zu. Der Autoklav wird, wie ich es auf Seite 94 angegeben habe, mit 40 g Chloräthyl beschickt und dann unter stetem Rühren 10 Stunden lang auf 100 ⁰ erhitzt (Druck im Maximum 6 Atm.). Nach dem Erkalten und Öffnen verdünnt man den Inhalt mit dem doppelten Volumen 10 %iger Salzlösung und filtriert den schön kristallisierten Farbstoff ab. Er ist, vorausgesetzt, daß die Diamidostilbendisulfosäure frei von Diamidodibenzyldisulfosäure war, ca. 20 % stärker als die stärkste Handelsware. *Die Ausbeute beträgt rund 70 g trockenen konzentrierten Farbstoff.*

ca. 1 Liter 10 %ige NaCl-lösung

Technische Bemerkungen. Das Chrysophenin ist der wichtigste gelbe Direktfarbstoff. Durch seine Lichtechtheit auf Wolle, Seide und Baumwolle, wie auch durch den billigen Einstandspreis ist er sozusagen konkurrenzlos. Neben der Alkylierung mit wässerigem Alkohol spielt die Kalkmethode eine Rolle. Statt mit Alkohol kann man auch in wässeriger Lösung in Gegenwart von Kalk äthylieren. In beiden Fällen ist das Wesentliche, daß das gebildete Alkylderivat sofort ausfällt. Welches der beiden Verfahren besser ist, entscheidet der jeweilige Preis des Alkohols. Ich ziehe die Alkoholmethode deswegen vor, weil sie unmittelbar ein fertiges, klarlösliches Produkt von großer Stärke ergibt und weil der Druck nicht über 6 Atmosphären steigt, wogegen bei der Kalkäthylierung Drucke von 25 und mehr Atmosphären entstehen.

Chrysophenin zeigt eine charakteristische Reaktion mit Mineralsäuren, die es schön blau färben. Es ist wissenschaftlich dadurch bemerkenswert, daß es, obschon keine *Auxochrome* im

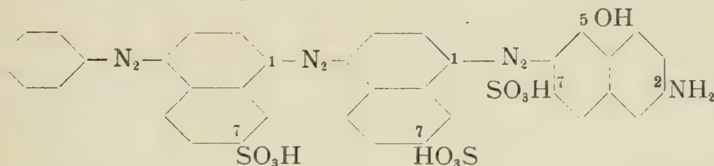
Sinne der *Witt'schen Farbentheorie* in ihm vorhanden sind, nichtsdestoweniger ein außerordentlich starker Farbstoff ist.

Man erkennt den Endpunkt der Alkylierung des Brillantgelbes in folgender Weise: Eine kleine Probe wird in Wasser gelöst und mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt. Von der schwach essigsauren Lösung bringt man einen Tropfen auf Filterpapier und betupft den gelben Fleck mit 10 %iger Sodalösung. Wenn die Alkylierung fertig ist, soll sich kein Farbenumschlag nach rot-gelb oder gar rot zeigen. Im Großen zieht man von Zeit zu Zeit Muster durch einen Probehahn, auch pumpt man niemals alles Chloräthyl auf einmal in den Rührkessel, sondern nur Portionen von 10—15 kg. Die Erwärmung erfolgt mit Dampfmantel; der Kessel ist ein liegender Walzenkessel mit horizontalem Rührwerk, dessen Stopfbüchsen gut gekühlt sind, weil sonst der Alkohol das Schmiermittel sofort weglöst. Der Verbrauch an Chloräthyl beträgt 180 % der Theorie.

Benzolichtblau F R (von Bayer)

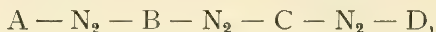
aus **Anilin, Clevesäure und J-Säure.**

Formulierung:



Die Darstellung hochmolekularer Azofarben gehört zum Schwierigsten in der Azochemie. Es ist nicht möglich, allgemein gültige Regeln anzugeben, und die folgende Vorschrift dient lediglich als Wegleitung im allgemeinen. Es ist unerläßlich, reine Zwischenprodukte zu verwenden, und auch die Zwischenstufen dürfen nur nach vorhergegangener Reinigung weiter verarbeitet werden. Die Verdünnung ist oft wesentlich, und die Alkaliempfindlichkeit wächst mit steigendem Molekulargewicht, währenddem die Kuppelungsenergie rasch abnimmt.

Fast alle Azofarbstoffe der Gruppierung:



$$A - N_2 - B - N_2 - C - N_2 - D,$$

z. B. Naphtogenblau 4 R, die Kombination Naphtylamindisulfosäure 2.4.8—Clevesäure 1.7—Kresidin—p-Xylidin, ziehen ohne Beizen mehr oder weniger gut auf Baumwolle.

Wenn A ein Amin der Benzolreihe ist, dann ist der Farbstoff besonders lichtecht, wenn die para-Stellung durch eine Azetylamidogruppe* ersetzt ist. Z. B. gibt p-Amidoazetanilid sehr lichtechte Produkte. Aber auch die H-Säure ist dadurch ausgezeichnet, daß die daraus erstellten Azofarben sehr lichtecht und besonders rein sind (Benzollichtblau FF). Daneben kommen viele Naphtylamindisulfosäuren in Frage.

B und C lassen sich weitgehend variieren. Man verwendet Clevesäure 1.6 und 1.7, ferner m-Toluidin, welches sich im Gegensatz zum Anilin leicht mit Azokomponenten vereinigt. Dann wird der m-Amido-p-Kresolmethyläther viel gebraucht, das sogenannte Kresidin, weil Farbstoffe mit dieser Komponente sich durch Reinheit und große Stärke auszeichnen.

Für D kommen in erster Linie zwei Verbindungen in Betracht, erstens die Amidonaphtolsulfosäure 2.5.7 und zweitens das p-Xylidin. P-Xylidinfarbstoffe lassen sich auf der Faser weiter diazotieren und mit Naphtolen und Aminen zu wasch- und lichtechten Produkten vereinigen.

Die Möglichkeiten sind, wie man aus diesen Darlegungen ersehen kann, geradezu unbegrenzt. Es kommen über 100 Farbstoffe dieser Art in den Handel, jede Farbenfabrik bringt patentierte und freie Produkte auf den Markt.

---

* Auch die Oxalylamidogruppe: NH(CO.COOH).

a) Anilin-Clevesäure 1.7.

Man diazotiert 9,4 g reines Anilin, wie auf Seite 140 angegeben, und neutralisiert die Diazoniumlösung mit Natriumformiat (Azetat ist teurer!), bis sie eben noch mineralsauer ist. Die neutralisierte Lösung vermischt man mit 22,3 g Clevesäure 1.7, gelöst in 300 cm³ Wasser, die man als reines Natronsalz anwendet. Wenn Diazoniumlösung und Clevesäure gemischt ist, gibt man noch 25 g Natriumformiat als konzentrierte Lösung hinzu, welche vorerst mit Ameisen- oder Essigsäure schwach lakmussauer gemacht wurde. Innert 5 Stunden bei 8⁰ vereinigt sich das Anilin mit der Clevesäure, aber es ist angezeigt, die Kuppelung über Nacht stehen zu lassen, weil nur dann Gewähr geboten ist, daß ein einheitlicher Farbstoff entsteht. Am andern Tag versetzt man mit 20 g Natronlauge von 30 % NaOH und läßt noch mindestens 4 Stunden bei 20⁰ stehen. Es ist ein großer Fehler, wenn man solche Kuppelungen zu rasch weiterverarbeitet. Es entsteht ein wertloser Azofarbstoff, der nun auf besondere Art weiterdiazotiert wird.

9,4 g Anilin diaz. – Naformiat

22,3 g Clevesäure 1.7 100 %ig

25 g Naformiat

20 g NaOH 30 %ig

b) Anilin-Clevesäure 1.7-Clevesäure 1.7.

Man versetzt die Suspension des orange-gelben Monoazofarbstoffes mit 60 g Kochsalz und 7,5 g Natriumnitrit. Dann gibt man so viel Eis zu, daß die Temperatur auf 0⁰ fällt, und nachher auf einmal 50 g konzentrierte Salzsäure. Die Reaktion soll deutlich mineralsauer sein. Die Diazotierung kann in diesem Falle nur in Gegenwart von Salz erfolgen und zwar ist es nötig, das Natronsalz des Farbstoffes in Gegenwart des Salzes und des Nitrites auszufällen, ansonst die Diazotierung fast unmöglich ist. Einen ähnlichen Fall lernten wir bei der Diazotierung des α-Naphtylamines kennen (siehe Seite 141).

60 g NaCl

7,5 g $NaNO_2$ 100 %ig

Eis, 0⁰

50 g HCl 30 %ig

Die Temperatur darf bis 12⁰ steigen und, wenn nach zwei Stunden deutlich salpetrige Säure vorhanden ist, kann

man die Diazotierung als beendet ansehen*. Wenn nötig, gibt man etwas Natriumnitrit zu. Man läßt über Nacht bei 10—12 ⁰ stehen und filtriert den braunen Diazokörper auf einer großen Nutsche rasch ab. Obschon er recht beständig ist, muß man ihn vor Wärme und Licht schützen. Die Mutterlauge ist dunkel gefärbt und wird weggeworfen.

22.3 g Clevesäure 1.7 100 %ig
20 g $NaCO_2H$

Den Diazokörper teigt man nun mit 400 g Eiswasser zu einem dünnen Brei an und vermischt diesen mit 22,3 g Clevesäure und 20 g ameisensaurem Natron, genau wie bei der ersten Kuppelung angegeben wurde. Man rührt bei 5—7 ⁰ während 6 Stunden und läßt wieder über Nacht stehen. Dann erwärmt man auf 50 ⁰ und beläßt eine Stunde auf dieser

25 g NaOH 30 %ig

Temperatur. Innert einer Stunde tropft man nun 25 g Natronlauge von 30 % NaOH hinzu, wobei der Farbstoff mit blauvioletter Farbe in Lösung geht. Es ist nun leider nicht möglich, den Farbstoff alkalisch auszusalzen, sondern man muß ihn aussäuern. Dadurch fallen aber auch verschiedene Verunreinigungen aus, die mitgeführt werden und das End-

100 g NaCl
50 g HCl 15 %ig
200 cm³ H_2O
25 g NaOH
7 g $NaNO_2$ 100 % g
60 g HCl 30 %ig
400 g Eis
300 cm³ H_2O

produkt begleiten. Nach Zusatz von 100 g Kochsalz säuert man nun den Farbstoff mit ca. 50 cm³ Salzsäure von 15 % HCl aus, dann filtriert man ab, teigt den Farbstoff mit 200 cm³ Wasser und 25 g Natronlauge an und löst bei 90 ⁰ vollkommen auf. Zu der Lösung gibt man 7 g 100 %iges Natriumnitrit und läßt die klare Lösung bei ca. 60 ⁰ innert ½ Stunde in 60 g Salzsäure (30 %ige), 400 g Eis und 300 cm³ Wasser einlaufen. Das Eis gibt man so rasch zu, daß die Temperatur immer um 8 ⁰ herum bleibt. Das Gesamtvolumen

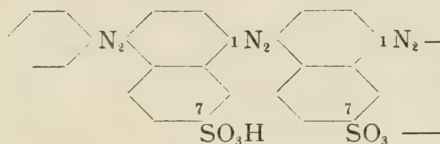
---

* Solche Diazokörper sind dunkel gefärbt und es ist meistens nicht möglich, direkt mit Nitritpapier auf salpetrige Säure zu prüfen. Man bringt daher einen Tropfen der zu untersuchenden Lösung oder Suspension auf ein kleines Häufchen Salz, das auf dünnem Filterpapier liegt. Durch das Salz wird die farbige Substanz ausgefällt und, wenn man das Reagenspapier gegen die Rückseite des Filters drückt, kann man leicht sehen, ob Mineralsäure und salpetrige Säure im Überschuß vorhanden sind.

beträgt zum Schlusse rund 1½ Liter und, wenn man reine Clevesäure 1.7 anwandte, entsteht eine vollkommen klare Lösung des Diazokörpers. Auch dieser kann nicht abgeschieden werden, weil er zersetzlich ist.

c) Anilin-Clevesäure-Clevesäure-2.5.7-Säure.

Die klare, dunkle Lösung des Diazokörpers von der Formel:



tropft man innert einer Stunde in eine Lösung von 20 g 100 %iger J-Säure (Amidonaphtolsulfosäure 2.5.7), 60 g Soda und 300 cm^3 Wasser. Die Temperatur darf 0° nicht übersteigen und wird mit Eis reguliert. Man rührt noch eine Stunde und kocht tags darauf in einer Porzellanschale auf. Dann versetzt man mit 150 g Kochsalz und filtriert bei 80° ab. Die Mutterlauge ist sehr stark gefärbt und enthält immer etwas J-Säure. Es ist nicht möglich, den Überschuß an J-Säure zu vermindern, weil dadurch die Farbstoffausbeute proportional fällt. Der Niederschlag filtriert langsam, wird aber zuletzt fast salzfrei, da er gut kristallinisch ist. Man deckt ihn noch mit etwas 5 %iger Salzlösung und trocknet bei 100°. Er wird als prächtig bronceglänzendes Pulver erhalten und *wiegt ca. 40 g*. Das Benzolichtblau FR färbt Baumwolle in lichtechten blauen Tönen, die Indigo überlegen sind. Die Chlorechtheit ist dagegen sehr gering und die Waschechtheit mäßig. Man kann den guten Verlauf der Darstellung nicht nur an der Ausbeute, sondern auch an den Nachzügen beurteilen. Ein richtig fabrizierter Farbstoff gibt Nachzüge von gleicher Nuance wie der Hauptzug, nur entsprechend schwächer.

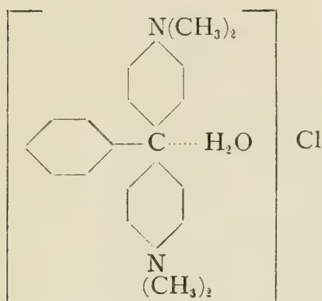
20 g 2.5.7-Säure 100 %ig
60 g Na_2CO_3
150 g NaCl

Technische Bemerkungen. Farbstoffe dieser Klasse fabriziert man in gewöhnlichen Azofarbeneinrichtungen, wie eine auf Tafel VII schematisch dargestellt ist. Wegen der Unbeständigkeit der Diazokörper ist es nötig, so große Filterpressen zu verwenden, daß der ganze Ansatz auf einmal hineingedrückt werden kann. Es ist dann möglich, sofort nach dem Leeren der Filterpresse den Diazokörper zu verarbeiten. Auch ist es vorsichtig, diese Farbstoffe in der kalten Jahreszeit zu fabrizieren und nur ganz zuverlässige Leute mit der Arbeit zu betrauen. Ferner soll man, wenn immer möglich, mit einem kleinen Teil der Zwischenstufen ($^1/_{1000}$ z. B.) die nächstfolgende Operation im Laboratorium vor der eigentlichen Fabrikation ausführen. Dadurch erspart man sich viele Enttäuschungen. Man hat auch immer die einzelnen Zwischenglieder rein als Muster im Vorrat und kann durch sorgfältigen Vergleich sofort sehen, ob die Fabrikation normal verläuft.

7. Triphenylmethanfarbstoffe

Malachitgrün.

Formel:*



a) Leukomalachitgrün.

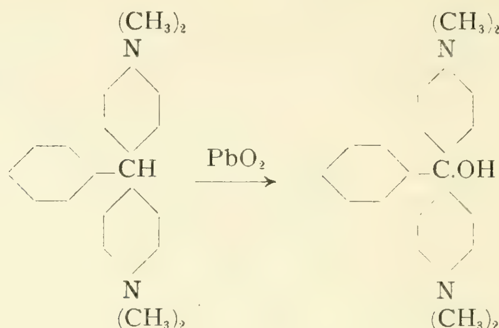
In einem Kolben von 300 cm^3 erhitzt man 37,8 g (3/10 Mol.) Dimethylanilin mit 24 g (2/10 Mol.) Salzsäure von 30 % und 10,6 g (1/10 Mol.) Benzaldehyd während 12 Stunden unter Rückfluß. Damit nicht zu viel Aldehyd oxydiert wird, verschließt man den Kühler mit einem Wattebausch. Es ist nötig, während der ganzen Reaktion kräftig zu rühren. Nach dieser Zeit ist der Benzaldehyd fast ganz verschwunden, und man versetzt mit 12 g kalzinierter Soda und treibt das überschüssige Dimethylanilin ab. Es kann leicht regeneriert werden. Die zurückbleibende Leukobase des Malachitgrün wird nach dem Erkalten von dem Wasser abgegossen, pulverisiert und noch einmal gewaschen. *Die Ausbeute an Trockenware beträgt ca. 24 g.*

37,8 g Dimethylanilin
24 g HCl 30 %ig
10,6 g Benzaldehyd
12 g Na_2CO_3

* Die Formel des Malachitgrün ist schematisch gegeben, entsprechend dem Vorschlag in Helvetica Chimica Acta (1918, 3. Heft).

b) Oxydation der Leukobase zum Farbstoff.

Formel:



Man oxydiert in verdünnt wässeriger Lösung mit der genau berechneten Menge Bleisuperoxyd (über die Bestimmung desselben s. d.). Man kann sich aber, auch ohne Analyse, für den Gebrauch des Laboratoriums eine Bleisuperoxydpaste von genau bekanntem Gehalt darstellen, wenn man eine abgewogene Probe Bleinitrat in Wasser löst und so lange mit Chlorkalklösung* versetzt, bis alles Blei ausgefällt ist. Das gefällte Superoxyd wird dann mit viel Wasser ausgewaschen und als feuchte Paste verwendet.

16,5 g Leukobase
300 cm^3 H_2O
20 g HCl 30 %ig
+ Eis
11,9 g PbO_2
25 g Na_2SO_4 oder
10 g H_2SO_4 66° Bé
15 g Na_2CO_3

16,5 g (1/20 Mol.) reine Leukobase werden in 300 cm^3 Wasser und 20 g konzentrierter Salzsäure gelöst, und mit Eis auf 400 cm^3 und 0° gestellt. Zu der stark bewegten Lösung gibt man auf einmal eine Superoxydpaste aus genau 1/20 Molekül Bleinitrat (= 15,5 g). Nach 2 Stunden versetzt man mit einer Lösung von 25 g Glaubersalz, wodurch das Blei als unlösliches Sulfat gefällt wird, und filtriert ab. Die Farbstoffbase wird nun mit ca. 15 g kalzinierter Soda ausgefällt und abfiltriert. Sie fällt meistens harzig aus. *Die Ausbeute an Trockenware beträgt ca. 16 g oder gegen 100 % der Theorie.*

---

* Chlorkalk ist sehr löslich, wie $CaCl_2$; der unlösliche Rückstand beim Behandeln mit Wasser ist Kalk und Kreide. Man soll nicht kochen!

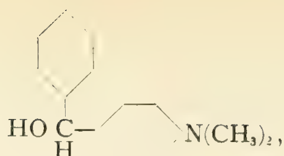
c) Kristallisation des Malachitgrün.

Die Kristallisation gelingt im Laboratorium nicht leicht, da zur Erzeugung schöner Kristalle große Mengen benötigt werden. Man löst 120 g Base (oder besser ein Vielfaches davon) in 72 g kristallisierter Oxalsäure und 300 g destilliertem Wasser und filtriert kochend von Unreinigkeiten ab. Darauf fügt man zu der heißen Lösung eine möglichst konzentrierte Lösung von 7 g Ammoniumoxalat und läßt vor Zug geschützt stehen. Am besten ist es, wenn man die Flüssigkeit zur Kristallisation in ein großes Gefäß mit heißem Wasser stellt, damit sie sich langsam abkühle. Man läßt nun innert eines Tages die Temperatur auf 70 ^{0} fallen und filtriert die schönen Kristalle ab. Die Mutterlauge scheidet beim Abkühlen eine weitere Menge unreineren Farbstoff aus, Malachitgrün II des Handels. *Die Ausbeute beträgt aus 1 Teil Leukobase bis zu 1,45 Teile Oxalat oder 145 $^0/_0$ des Ausgangsmateriales.*

120 g «Base»
72 g krist. Oxalsäure
300 cm^3 H_2O
7 g $(NH_4)_2C_2O_4$

Technische Bemerkungen. Das Malachitgrün ist noch heute ein sehr großes Produkt und dient zum Färben von zinnbeschwerter Seide, von Wolle und von Papier. Mit anderen Farbstoffen zusammen gefärbt, erhält man reine Mischtöne von großer Billigkeit, aber mäßiger Echtheit. Es wird auch im Seiden- und Baumwolldruck verwendet, aber hier genügen die Echtheitseigenschaften modernen Ansprüchen nicht mehr, so daß der Verbrauch zurückgeht.

Die Kondensation erfolgt nur noch mit Mineralsäure, und das alte Chlorzinkverfahren ist seit langem verlassen. Auch das *Doebner'sche* Verfahren, das von Benzotrichlorid ausgeht, wird nicht mehr ausgeübt. Die Kondensation wird mit Salz- oder Schwefelsäure vorgenommen Salzsäure soll rascher kondensieren, erfordert aber Emailleapparate, während die schwefelsaure Kondensation in homogen verbleiten Gefässen ausgeführt werden kann. Wichtig ist ferner, daß man nicht zu viel Säure verwende, weil die Kondensation dadurch zum Teil in anderer Richtung verläuft. Es entsteht als Nebenprodukt das Benzhydrol von der Formel:

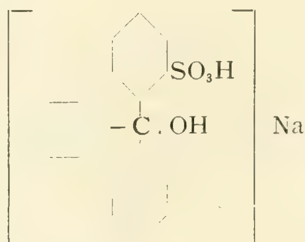


welches natürlich keinen Farbstoff geben kann.

Immer werden im Großen verschiedene Fraktionen gewonnen, da die Kunden ganz verschiedene Ansprüche an die äußere Form (Aspekt) stellen. Das Oxalat des Malachitgrün hat die Formel $2 \times C_{23}H_{24}N_2 + 3 \times C_2H_2O_4$. Die Kristallisation dauert bei Mengen von 1–6 m^3 mehrere Tage, und es werden oft Kristalle von großer Schönheit erhalten. Der Zusatz von Ammoniumoxalat als Kristallisationsbeförderer erinnert an ähnliche Verhältnisse der Alkaloidchemie und ist rein empirisch gefunden worden. Weitere Angaben siehe unter Xylenblau.

Xylenblau V S (von Sandoz).

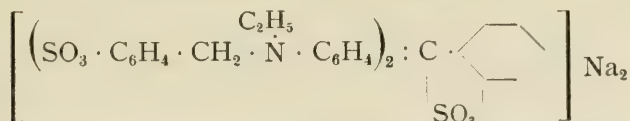
Das Xylenblau gehört zu der Gruppe der sogenannten Patentblau, das sind sulfurierte Triphenylmethanfarbstoffe, welche gegen Alkali echt sind. Diese Produkte haben alle das charakteristische Merkmal, daß die Sulfogruppe in ortho-Stellung zum Zentralkohlenstoffatom steht. Die allgemeine Formel ist also:



Sandmeyer hat zuerst den Zusammenhang zwischen Konstitution und Alkalibeständigkeit klar erkannt, und sein Erioglaucin von untenstehender Formel ist der erste Farb-

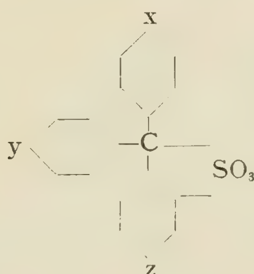
stoff, der in Erkenntnis dieser wichtigen Tatsache hergestellt wurde.

Erioglaucin von T. Sandmeyer



aus Äthylbenzylanilinsulfosäure und 1.2-Benzaldehydsulfosäure.

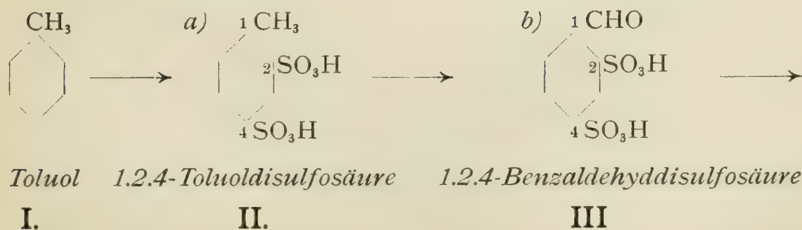
Jedenfalls bildet sich zwischen dem Carbinolhydroxyl und der Sulfogruppe ein inneres Anhydrid, und dieses bedingt die gänzliche Beständigkeit gegen Soda und Natronlauge. Diese Annahme ist nicht aus der Luft gegriffen, sondern dadurch wahrscheinlich, weil Farbstoffe von der Formel



ganz unlöslich sind.

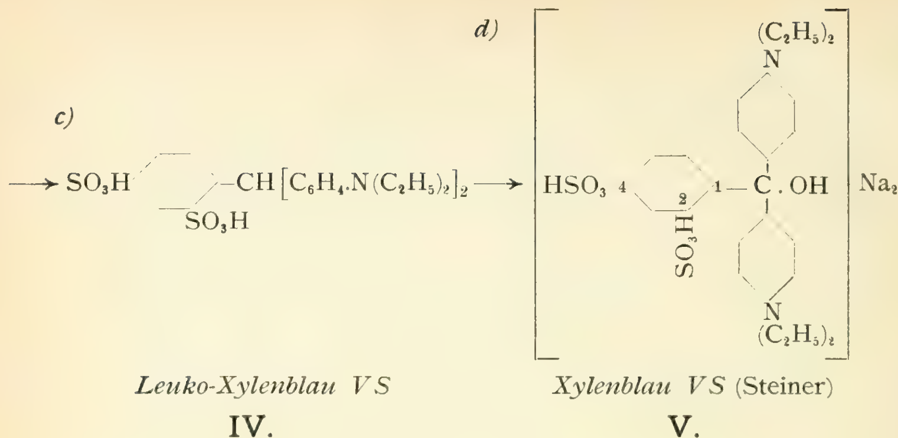
* * *

Formulierung:



Toluol *1.2.4-Toluoldisulfosäure* *1.2.4-Benzaldehyddisulfosäure*

I. II. III



Leuko-Xylenblau VS — IV. *Xylenblau VS* (Steiner) — V.

a) Toluoldisulfosäure. II.

46 g Toluol; 80 g H_2SO_4 100 %ig; 220 g Oleum 66 %ig; 400 g H_2SO_4 66° Bé

Man vermischt 46 g (1/2 Mol.) reines Toluol mit 80 g Schwefelsäuremonohydrat in der Weise, daß man zu dem siedenden Toluol innert 1/4 Stunde die Säure zutropft und dann noch eine Stunde auf 125° erhitzt. Das Toluol ist nun vollständig verschwunden, und man kühlt auf 30° ab, worauf man innert 1/2 Stunde unter sehr gutem Rühren 220 g Oleum von 66 % SO_3 hinzutropft. Dann erwärmt man 4 Stunden auf 125°, wodurch alles Toluol in die Disulfosäure übergeführt wird. Darauf verdünnt man die Mischung mit 400 g Schwefelsäure von 66° Bé und bringt die Flüssigkeit in einen Porzellanbecher mit gutem Eisenrührwerk.

b) Benzaldehyddisulfosäure. III.

100 g MnO_2 als Mn_3O_4

Unter stetem Rühren versetzt man in kleinen Portionen mit 125 g 80 %igem Manganschlamm*. Die Dauer der Zu-

---

* Der Manganschlamm wird auf MnO_2 berechnet, d. h. man verwendet genau 100 g MnO_2 in der Form von sogenanntem Manganschlamm, dem Abfallprodukt der Saccharinfabrikation, das die ungefähre Formel Mn_3O_4 besitzt. Über die Bestimmung siehe im analytischen Teil.

gabe betrage 1/2 Stunde und die Mischtemperatur ca. 25⁰. Sowie Alles gemischt ist, rührt man noch 3 Stunden bei 30⁰ und erwärmt dann langsam auf 120⁰. Bei dieser Temperatur wird die Masse so dick, daß man meistens nicht mehr rühren kann. Die dunkle Farbe des Mangandioxydes macht allmählich einer hellgrauen Platz. Im Laboratorium gelingt es selten, die Oxydation vollständig bis zum Verschwinden des Dioxydes fortzusetzen, und man muß abbrechen. Nach 12stündigem Stehen verdünnt man mit 2 Litern Wasser und versetzt so lange mit gelöschtem Kalk, bis die mineralsaure Reaktion vollkommen verschwunden ist. Dagegen darf Lakmus nicht stark gebläut werden, weil das überschüssige Alkali die Aldehydsulfosäure zerstört. Den Gipsbrei versetzt man nun mit so viel konzentrierter Sodalösung, bis eine abfiltrierte Probe keinen Niederschlag auf weiteren Zusatz von Soda gibt. Darauf filtriert man vom Gips und Manganoxyd ab, wäscht gut aus und teigt, wenn möglich, den Gips noch einmal an und filtriert zum zweiten Male. Die ganz schwach alkalisch reagierende, geklärte Brühe dampft man im Vacuum auf 250 cm^3 ein und filtriert, wenn nötig, von etwas ausgeschiedenem Gips und Manganoxyd ab. Die Ausbeutebestimmung kann in der Weise erfolgen, daß man eine abgemessene Probe in Gegenwart von Natriumazetat so lange mit einer essigsauren Phenylhydrazinlösung von bekanntem Gehalt versetzt, bis eine ausgesalzene Probe nicht mehr auf weiteren Zusatz von «Hydrazin» reagiert. Es entsteht mit diesem Reagens sofort eine intensive Gelbfärbung. Die Bestimmung ist nicht sehr genau.

ca. 250 g CaO

ca. 50 g Na_2CO_3

c) Kondensation zum Leukokörper. IV.

Die gesamte Lösung wird mit 45 g Schwefelsäure und 100 g reinem Diäthylanilin während 2 Tagen unter Rückfluß gekocht, darauf macht man mit ca. 100 g 30 %iger Natronlauge stark laugenalkalisch und treibt das überschüssige Amin mit Wasserdampf ab. Die alkalische Lösung wird

45 g H_2SO_4 66° Bé

100 g Diäthylanilin

100 g NaOH 30 %ig

ca. 50 g H_2SO_4 konz. nötigenfalls filtriert und dann mit ca. 50 g konz. Schwefelsäure deutlich angesäuert. Im Verlaufe von 24 Stunden fällt das innere Anhydrid des Leukokörpers in der Form von feinen, weißen Nadeln aus, die abfiltriert und mit Wasser gründlich gewaschen werden. Sie werden bei 80° vollkommen getrocknet und wiegen ca. 70 g.

d) Oxydation zum Farbstoff. V.

Diese Oxydation schließt sich eng an jene des Malachitgrün an. Man löst 50 g Leukokörper in 8 g kalzinierter Soda bei Siedehitze, weil sich die schwer lösliche Leukoverbindung in kalter Soda fast nicht löst. Die Reaktion soll genau neutral auf Lakmus sein. Man stellt die Lösung auf 1800 cm³ und 0°, worauf man unter sehr kräftigem mechanischem Rühren auf einmal eine Mischung von 15 g konzentrierter Schwefelsäure und genau 22 g 100%iger Bleisuperoxydpaste beifügt (s. Malachitgrün). Man beläßt eine Stunde bei 0—5°, wärmt dann auf 80° und filtriert vom Bleisulfat ab. Die Lösung verdampft man auf 150 cm³, vorteilhaft im Vacuum, und gibt 50 g Kochsalz zu. Im Verlaufe eines Tages fällt der Farbstoff schön kristallisiert aus, er wird abfiltriert und mit wenig gesättigter Kochsalzlösung gedeckt. Man trocknet ihn in einer kleinen Porzellanschale, nachdem man zu den Kristallen einige Tropfen konzentrierten Ammoniak gegeben hat, um die Reste der Mineralsäure abzustumpfen. *Die Ausbeute an konzentriertem Farbstoff ist ca. 32 g.*

50 g Leukokörper

8 g Na_2CO_3

15 g H_2SO_4 konz.

22 g PbO_2 100%ig

50 g NaCl

Technische Bemerkungen. Die Benzaldehyddisulfosäure ist so leicht löslich, daß ihre Abscheidung nicht möglich ist. Die Oxydation erfolgt in großen Knetkesseln, mit ineinandergreifenden Knetarmen, wie sie zuerst die Firma Werner & Pfleiderer baute. Die Apparate sind mit Dampfmantel heizbar und erlauben infolge der kräftigen Konstruktion, bis zum Schlusse durchzumischen. Man kommt auch mit etwas weniger Schwefelsäure als Verdünnungsmittel aus. Kalken und Eindampfen erfolgt nach bekannten Methoden, nur zeigt sich ein Übelstand. Die Heizröhren inkrustieren sich nämlich sehr rasch mit Gips, und man kann wegen der



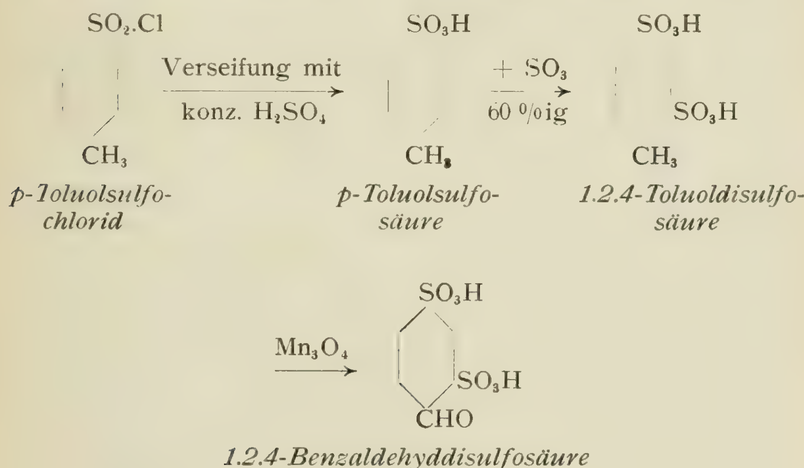
Abbildung 33

Der Rührautoklav von Tafel I in seine Bestandteile zerlegt.

1 Einsatz zum Eingießen, 2 Stopfbüchse, 3 Thermometerrohr, 4 Rührer, 5 Manometer, 6 Ventil in Kegelform, 7 Autoklavenkörper mit Bolzen, 8 Ölbad aus Kupfer mit Eisenring.

Empfindlichkeit der Aldehyddisulfosäure keinen Überschuß an Soda verwenden, um diesen vollkommen auszufällen. Die Kondensation nimmt man in homogen verbleiten Rührkesseln vor, die Oxydation in Holzkufen mit einem Propellerrührer aus Eschenholz. Das Eindampfen geschieht im Vacuum und die Abscheidung immer durch Zentrifugieren des gut kristallisierten Farbstoffes. Die Mutterlauge gibt, mit Anilin versetzt, eine Fällung eines unreineren Farbstoffes, der als Marke II gehandelt wird.

Neuerdings geht man vielfach, statt vom Toluol, vom p-Toluolsulfochlorid aus behufs Gewinnung der 1.2.4-Benzaldehydisulfosäure. Durch diese und auch andere Verwendungsarten ist das vorher fast wertlose p-Toluolsulfochlorid im Preise beträchtlich gestiegen.

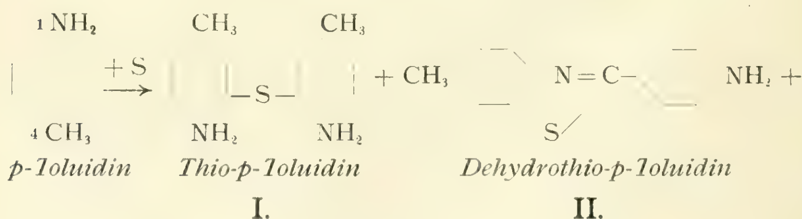


8. Schwefelschmelzen

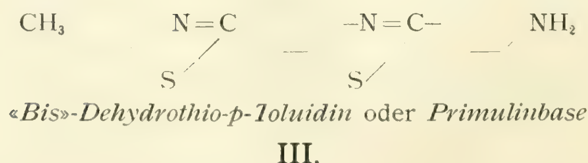
Primulin (von Green),

Chloramingelb FF (Naphtamingelb NN) und Thiazolgelb aus p-Toluidin.

Schwefel wirkt auf aromatische Amine im allgemeinen substituierend ein. Dabei werden durch ein Schwefelatom zwei aromatische Kerne zu einem Thiokörper verknüpft. Es entstehen dabei aber immer verschiedene Verbindungen, und es ist ganz unmöglich, einheitliche Reaktionsprodukte zu erhalten. Auch bei der Einwirkung von Schwefel auf p-Toluidin erhält man, trotz verschiedener anderslautender Angaben, vier Produkte, die man leicht erkennt. Diese sind erstens etwas unverändertes p-Toluidin, dann Thiotoluidin, Dehydrothiotoluidin und Bis-Dehydrothiotoluidin. Die untenstehenden Formelbilder erläutern das Gesagte.



p-Toluidin *Thio-p-Toluidin* I. *Dehydrothio-p-Toluidin* II.



«*Bis*»-*Dehydrothio-p-Toluidin* oder *Primulinbase*

III.

Man erhitzt in dem auf Tafel XIV (Abb. 36) abgebildeten Rührkessel mit Rückflußkühler 214 g (2 Mol.) p-Toluidin mit 140 g Schwefelpulver (keine Schwefelblumen!) und 2 g kalzinierter Soda* auf 180 ^{0}. Es entweicht Schwefelwasserstoff, den man in Natronlauge oder in einem, mit feuchten Ätznatronstücken gefüllten Turm absorbiert. Nach ungefähr 8 Stunden läßt die Schwefelwasserstoffentwickelung nach, man steigert die Temperatur langsam auf 220 ^{0} und beläßt während 5 Stunden darauf. Es entweicht nun fast gar kein Schwefelwasserstoff mehr, und man schöpft die Schmelze auf ein flaches Blech mit Rand, wo sie zu einem hellgelben kristallinischen Kuchen erstarrt. *Ausbeute 235 g.*

214 g p-Toluidin
140 g S
2 g Na_2CO_3

Trennung der Schmelze.

1. Methode. Die erkaltete, harte Schmelze wird fein pulverisiert und mit 1 % ihres Gewichtes mit kalzinierter Soda innig vermischt, was den Zweck hat, die Klumpenbildung beim Sulfurieren zu verhindern. Man trägt nun 100 g Schmelze in 300 g Monohydrat ein, wobei die Temperatur beliebig steigen darf. Wenn Alles gelöst ist, was ungefähr eine Stunde dauert, kühlt man unter stetem Rühren auf 25 ^{0} und tropft innert ca. einer Stunde unter bester Kühlung und Rühren 200 g Oleum von 66 % SO_3 hinzu, wobei die Temperatur unter 30 ^{0} bleiben soll. Nach fünfstündigem Rühren bei 30 ^{0} erhöht man die Temperatur auf 40 ^{0} und erwärmt so lange, bis sich eine kleine Probe der Sulfurationsmasse glatt in verdünntem Ammoniak auflöst. Vollkommene Lösung wird meistens in 10 Stunden erreicht, aber ich empfehle, die Operation dann noch nicht abzubrechen, da für die spätere Filtration die Masse vollkommen

100 g Schmelze
1 g Na_2CO_3
300 g H_2SO_4 100 %ig
200 g Oleum 66 %ig

* Der Zusatz der Soda geschieht, um Spuren von sauren Bestandteilen, die sich immer im Schwefel befinden, zu neutralisieren. Unterläßt man dies, so entstehen fast immer dunkle bis schwarze Primulinschmelzen.

«aussulfuriert» sein muß (s. auch Sulfurierung des β-Naphtylamins auf S. 47). Man gießt nun auf 500 g Eis und 500 cm^3 Wasser und filtriert nach 12 Stunden ab. Die Sulfosäure wird sehr gut mit kaltem Wasser ausgewaschen, wobei der größte Teil der vorhandenen Toluidinsulfosäure und der Thiotoluidinsulfosäure weggewaschen wird. Wenn das Waschwasser nur noch schwach mineralsaure Reaktion zeigt, löst man den Kuchen in ca. 50 g Ammoniak von 20 % NH_3 und ca. 800 cm^3 Wasser, und stellt das Ganze auf 80° und 1200 cm^3. Das schwerlösliche Ammoniumsalz der Dehydrothiotoluidinsulfosäure scheidet sich innert zwei Tagen vollständig aus, es wird dann filtriert und mit wenig 5 %igem Ammoniak gedeckt. Die Mutterlauge enthält das Primulin, welches kochend mit 15 % Kochsalz gefällt wird. *Die Ausbeute an trockenem Ammoniaksalz beträgt ca. 25 g, jene an Primulin ca. 80 g konzentrierte Ware.*

ca. 50 g NH_3 20 %ig

2. Methode. Man extrahiert die sehr fein pulverisierte Gesamtschmelze mit Alkohol von mindestens 90 %. Dabei geht nur das Toluidin, Thiotoluidin und das eigentliche Dehydrothiotoluidin in Lösung, während eine reine Primulinbase zurückbleibt. Den alkoholischen Extrakt verdampft man zur Trockene und treibt schließlich durch trockenes Erhitzen das Toluidin und einen Teil des Thiotoluidins bei 250° ab. Die Sulfuration der so erhaltenen Produkte erfolgt mit 25 %igem Oleum.

3. Methode. Man sulfuriert genau wie zuerst angegeben. Die gewaschene Sulfosäure löst man in dem 20fachen Volumen Wasser und der nötigen Menge Natronlauge bei 80°, versetzt mit so viel Kochsalz, daß eine 8 %ige Salzlösung entsteht, und filtriert bei 75° ab. Das Primulin bleibt zurück, während das Dehydrothiotoluidin in der Form des leichtlöslichen Natronsalzes der Sulfosäure in Lösung bleibt und nachträglich ausgesalzen wird.

Das *Primulin,* von *Green* erfunden, war der erste künstliche gelbe Direktfarbstoff, der sich auf der Faser diazotieren und mit Phenolen und Aminen zu waschechten Farben entwickeln ließ. Mit β-Naphtol entsteht das Primulinrot, ein Farbstoff, der einst in enormen Mengen verbraucht wurde.

Die Waschechtheit ist gut, aber die Lichtechtheit ungenügend, auch läßt es sich nicht weiß ätzen, nur gelb, da die Primulinbase jedem Ätzmittel widersteht.

Naphtamingelb NN (auch FF) und Thiazolgelb.

Das Dehydrothiotoluidin war zuerst ein Nebenprodukt und wurde zu Beginn der Primulinfabrikation mit Schwefel auf Primulinbase verschmolzen. Heute hat sich dieses Verhältnis ganz verschoben, indem das früher wertlose Dehydrothiotoluidin zum Hauptprodukt geworden ist. Leider ist es unmöglich, die Schmelze so zu leiten, daß nur das einfache Dehydrothiotoluidin entsteht; gegenteilige Behauptungen sind unrichtig. Das Primulin ist heute Nebenprodukt geworden und wird zu jedem Preis verkauft. Die Farbstoffe, welche man aus dem Dehydrothiotoluidin fabriziert, sind verschiedener Art. Man diazotiert die freie Base oder auch deren Sulfosäure, und kombiniert diese mit verschiedenen Naphtolsulfosäuren, z. B. mit der sogenannten ε-Säure, der Naphtoldisulfosäure 1.3.8. Dieser Farbstoff zeichnet sich durch große Reinheit aus und läßt sich vollkommen weiß ätzen. Derartige rote Direktfarbstoffe kommen unter verschiedenen Namen in den Handel, und man bezeichnet sie meist als Farbstoffe vom Typus des *Erikarotes**. Neben eigentlichen Azofarbstoffen aus Dehydrothiotoluidin fabriziert man noch zwei Produkte, welche bedeutende gelbe Farbstoffe sind. Der eine dieser Farbstoffe ist das *Naphtamingelb NN* (auch Chloramingelb) von Kalle, entstanden aus der Dehydrothiotoluidinsulfosäure durch Oxydation mit Natriumhypochlorit, der andere ist das *Thiazolgelb* oder *Claytonyellow,* welches durch Kombination der Diazoverbindung der Dehydrothiotoluidinsulfosäure mit einem weiteren Molekül der gleichen

* Das Erika Z der A.G.F.A. ist die Kombination: Dehydrothioxylidin + ε-Säure. Mit der Naphtolsulfosäure 1.3.6 erhält man ganz ähnliche Farbstoffe.

Verbindung entsteht. Es bildet sich dabei eine Diazoamidoverbindung, welche weiter unten beschrieben ist.

Nebenbei sei erwähnt, daß man durch Alkylierung der «Primuline» schöne gelbe basische und auch saure Farbstoffe erzeugt, die aber keine große Bedeutung haben.

Naphtamingelb NN. Formel:

Dehydrothiotoluidinsulfosäure — N = N — Dehydrothiotoluidinsulfosäure

67,4 g NH_4-salz 100 %ig

8,2 g NaOH

ca. 300 cm³ H_2O

Man löst 67,4 g (2/10 Mol.) reines 100 %iges Ammoniaksalz vom Molekulargewichte 337, entsprechend 14 g Natriumnitrit, in genau 8,2 g 100 %igem Ätznatron und 300 cm³ Wasser und kocht das Ammoniak weg. Spuren von Ammoniak stören die Oxydation. Wenn der Geruch des Ammoniaks nach einer Stunde verschwunden ist, so stellt man die Lösung auf 500 cm³ und 20° und vermischt mit 10,5 g HOCl in der Form einer ca. 5 %igen Natriumhypochloritlösung. Sowohl das Ammoniaksalz als auch das Hypochlorit müssen titrimetrisch genau bestimmt werden. Die Temperatur steigt um etwa 4° und man erwärmt nach einer Stunde eine kleine Probe im Reagensglase und salzt aus. Der Niederschlag muß rein orange sein und Jodkaliumstärkepapier deutlich unterchlorige Säure anzeigen. Sollte das nicht der Fall sein, dann gibt man noch etwas Hypochlorit zu. Nach 5 Stunden kocht man auf, fällt mit 15 % Kochsalz und filtriert ab. *Die Ausbeute beträgt ca. 75 g starken Farbstoff.*

10,5 g HOCl 100 %ig

Das Naphtamingelb NN ist das lichtechteste Gelb für Baumwolle und gegen Chlor vollkommen beständig. Es wird daher besonders in den Vereinigten Staaten, wo die Wäsche immer mit Bleichmitteln behandelt wird, in großen Mengen verbraucht. Es ist nicht so rein wie Chrysophenin und in Bezug auf Stärke unterlegen.

Thiazolgelb oder Claytonyellow. Formel:

Dehydrothiotoluidinsulfosäure — N_2 — NH — Dehydrothiotoluidinsulfosäure

14 g Nitrit Dehydrothiotoluidinsulfosäure

Man löst z. B. eine Menge Dehydrothiotoluidinsulfosäure, welche 14 g Natriumnitrit entspricht, in 25 g 30 %igem Ätznatron, halbiert die Lösung und säuert die eine Hälfte mit

25 cm^3 konzentrierter Salzsäure an. Bei 10⁰ diazotiert man 25 g NaOH 50 %ig
innert zwei Stunden mit 7 g 100 %igem Natriumnitrit. Die 25 cm^3 HCl
orangegelbe Diazoverbindung vermischt man darauf mit der 30 %ig
andern Hälfte der Sulfosäure, zu welcher man noch 25 g 7 g $NaNO_2$
kalzinierte Soda in wenig Wasser und 25 cm^3 konzentriertes 25 g Na_2CO_3
Ammoniak gegeben hat. Die Kuppelungstemperatur betrage 25 cm^3 NH_3 20 %ig
4—5⁰, und es ist gut, die Lösungen möglichst konzentriert zu halten. Nach 2 Stunden erwärmt man auf 30⁰ und läßt über Nacht stehen. Dann wärmt man auf 80⁰ und salzt mit 20 % Kochsalz aus. *Die Ausbeute an starkem Farbstoff beträgt ca. 85 g.*

Das Thiazolgelb (Claytonyellow, Mimosa etc.) ist, im Gegensatz zum Chloramingelb, das unechteste Gelb der ganzen Farbenindustrie, und es ist eigentlich erstaunlich, daß ein derartiges Produkt überhaupt verwendet wird.

Das Thiazolgelb wird durch Natronlauge von rein gelb in lebhaft rot verändert und wird deshalb als Reagens auf fixes Alkali verwendet (s. Thiazolpapier). Es ist, wie oben erwähnt, außerordentlich unecht, aber von großer Reinheit und Stärke, so daß es für billige, auf den ersten Anblick gefärbte Textilwaren leider gebraucht wird.

Durch Sulfuration primulinartiger Farbbasen nach dem «Backverfahren» erhält man Sulfosäuren, deren Azofarbstoffe lichtechter sind als jene, welche aus den gewöhnlichen Sulfosäuren dargestellt werden. Man nimmt an, daß beim «Backen» die Sulfogruppe in o-Stellung zur Amidogruppe eintritt, wodurch die Lichtechtheit bedeutend erhöht wird. Ich habe schon einmal bei den Pyrazolonfarbstoffen auf diesen Zusammenhang hingewiesen.

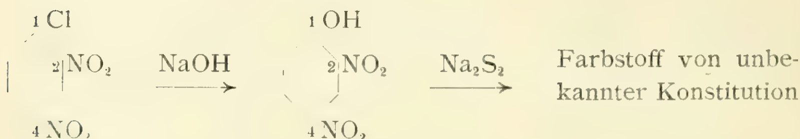
Technische Bemerkungen. Die Darstellung der Primulinschmelze erfolgt in Ölbadkesseln, die einen Rückflußkühler besitzen, welcher mit warmem Wasser geheizt wird, damit das hinaufsublimierende p-Toluidin die Röhren nicht verstopft. Der Schwefelwasserstoff wird in Natronlauge aufgefangen und zu Reduktionen gebraucht. Nur ganz am Anfang der Fabrikation verbrannte man ihn unter dem Kessel, ein Vorgehen, das in jeder Hinsicht unrationell und für die Nachbarschaft belästigend war. Die Extraktion mit Alkohol erfolgt in eisernen Kesseln mit feinem Siebboden,

wobei der Alkohol ähnlich wie im «Soxhlet» immer wieder zurückdestilliert wird. Nach dem Verdampfen des Alkohols aus dem Extrakt erhitzt man die Masse wieder im Ölbadkessel auf 240°, bis kein Toluidin mehr entweicht.

Man kann aus dem eigentlichen Primulin die analogen Produkte (Chloramingelb, Thiazolgelb etc.) darstellen, aber diese Farben sind viel trüber in der Nuance, röter und schwächer, so daß sie keinen Anklang finden.

Schwefelschwarz T aus Dinitrochlorbenzol.

Formel:



In einem Glas- oder Eisengefäß erhitzt man unter Rühren
120 cm³ Wasser — 120 cm^3 Wasser und 70 g Dinitrochlorbenzol auf 90°, und
70 g Dinitrochlorbenzol — tropft innert 2 Stunden 108 g Natronlauge von 35% hinzu,
wobei die Reaktion nie stark alkalisch werden soll. Man
108 g Natronlauge, 35%ig — erwärmt so lange, bis sich eine Probe in Wasser klar auflöst, und gibt, wenn nötig, Natronlauge nach. Die Suspension des Dinitrophenolnatriums kühlt man auf 45° und vermischt da-
50 g Schwefel — mit eine Auflösung von 50 g Schwefel in 125 g Wasser und
125 g Wasser — 125 g kristallisiertem Schwefelnatrium. Dann erhöht man
125 g Schwefelnatrium kristallisiert — die Temperatur auf 60°, wobei das Gesamtvolumen 600 cm^3 betragen soll. Auf dem Wasserbade erwärmt man vorsichtig auf 80° und dann innert 2½ Stunden auf 105°, wozu man ein Ölbad benötigt. Unter Rückfluß kocht man nun, ohne zu
600 cm³ Wasser — rühren, 30 Stunden und verdünnt darauf mit 600 cm^3 Wasser. Bei einer Temperatur von 60° bläst man so lange Luft in die Flüssigkeit, bis der Farbstoff ausgefallen ist, filtriert und trocknet bei 70°. *Die Ausbeute beträgt ca. 70 g.* Man färbt mit dem vierfachen Gewichte, bezogen auf den Farbstoff, von kristallisiertem Schwefelnatrium kochend auf Baumwolle.

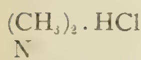
Technische Bemerkungen. Das Schwefelschwarz T ist das größte Schwefelschwarz des Handels und an Wasch- und Lichtechtheit wird es nicht übertroffen. Man stellt es in Fabrikationsansätzen von 500—1500 kg Dinitrochlorbenzol dar. Die Schmelzkessel halten bis 12000 Liter und die Oxydationskessel gegen 30000 Liter. Bei so großen Ansätzen ist es nicht nötig, zu erwärmen, da die Reaktionswärme genügt. Die Kessel bestehen aus Gußeisen und werden rasch zerfressen. Aus der Mutterlauge gewinnt man vor allem Natriumthiosulfat, das in der Photographie und im Textilgewerbe Verwendung findet. Einen Teil braucht man in den Farbenfabriken zur Fabrikation des Methylenblau. Die Preise von Schwefelschwarz T für ca. 35 %ige Ware betrugen 80—90 Rappen, so daß nur solche Farbenfabriken erfolgreich arbeiteten, welche alle Nebenprodukte restlos gewannen. Ferner können Farbenfabriken, welche kein Chlorbenzol und Dinitrochlorbenzol fabrizieren, von vornherein nicht mitkommen.

Auramin 00

(nach Traugott Sandmeyer)*.

Formeln:

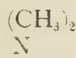
$(CH_3)_2 . HCl$
N

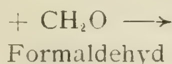


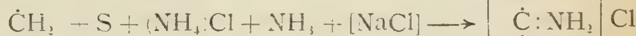
$+ CH_2O \longrightarrow$
Formaldehyd

Dimethylanilin

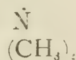
$(CH_3)_2$
N





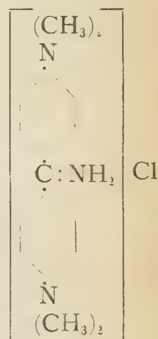


$CH_2 + S + (NH_4)Cl + NH_3 + [NaCl] \longrightarrow$



N
$(CH_3)_2$

Tetramethyl-diamido-diphenylmethan



$\left[(CH_3)_2 N \ldots C:NH_2 \ldots N (CH_3)_2 \right] Cl$

Auramin 00

* Das Auramin trägt in der Patentliteratur den nichtssagenden Namen Feer. Der wirkliche Erfinder ist *Sandmeyer,* dessen Namen zurücktreten mußte, weil sich um den Besitz des Farbstoffes wilde Kämpfe abspielten.

a) *Tetramethyl-diamido-diphenylmethan.*

242 g Dimethylanilin
260 g HCl 30 %ig
140 g H_2O
60 g CH_2O 40 %ig
ca. 120 g Na_2CO_3

Man vermischt 242 g reines Dimethylanilin mit 140 cm^3 Wasser und 260 g Salzsäure von 30 % HCl und gibt dazu bei 30⁰ 60 g 40 %igen Formaldehyd, dessen Gehalt vorher genau titrimetrisch bestimmt wurde. Das Verhältnis von Formaldehyd und Dimethylanilin ist 1,1 : 2 Mol.

Darauf erwärmt man unter zeitweiligem Umrühren 5 Stunden auf 85⁰ und fällt die Base mit ca. 120 g Soda, die man in wenig Wasser löst. Bei 20⁰ filtriert man ab und wäscht den Niederschlag gründlich mit Wasser aus. Die Trocknungstemperatur soll 60⁰ nicht übersteigen, weil das Produkt bei 90⁰ schmilzt. *Die Ausbeute beträgt ca. 255 g, ist also quantitativ.*

b) *Auramin OO.*

127 g Base
32 g S
70 g NH_4Cl
1000 g NaCl
+ NH_3

Man erhitzt in dem auf Tafel XIV (Abbildung 36) dargestellten Rührkessel 127 g Diamidobase, 32 g Schwefel, 70 g Chlorammonium und 1000 g reines Kochsalz auf 110⁰. Es ist unerläßlich, daß alle Substanzen sehr fein gemahlen sind und kein Wasser enthalten. Man steigert die Temperatur innert 2 Stunden auf 130⁰*, wobei man einen raschen Strom trockenen Ammoniakgases aus einer Bombe in den Apparat leitet. Durch das Gas wird der Rest der Feuchtigkeit weggeführt und bei ca. 140⁰ beginnt eine lebhafte Schwefelwasserstoffentwickelung, die je nach dem Tempo des Ammoniakstromes 5—7 Stunden dauert. Man steigert die Temperatur unter stetem Rühren innert 5 Stunden auf 145⁰ und absorbiert den Schwefelwasserstoff mit einer konzentrierten Natronlauge. Auch ist es vorteilhaft, durch Drosselung des entströmenden Gases einen kleinen Überdruck von ca. 1/5 Atmosphäre zu erzeugen (Manometer!). Das Tempo

* Ölbad ca. 25⁰ höher.

des Ammoniakstromes entspreche ca. 5 Blasen pro Sekunde. Das Ammoniak muß vor der Verwendung durch eine Waschflasche mit 50 %igem Kali und durch zwei Türme geschickt werden, welche mit Ätznatronstücken gefüllt sind*.

Wenn die Schwefelwasserstoffentwickelung aufgehört hat, öffnet man den Kessel und schöpft die braungelbe, pulverige Masse in eine große Porzellanschale. Man übergießt das Pulver mit 3 Litern Wasser, um das Kochsalz herauszulösen. Nun filtriert man den Farbstoff ab und löst ihn in ca. 1,5 Liter Wasser von 60°. Höher darf man nicht gehen, weil sich das Auramin leicht zersetzt. Die geklärte Lösung, deren Rückstand aus wenig Schwefel und etwas Michlerschem Keton besteht, fällt man nun mit einem Liter der durch das Auslaugen erhaltenen Kochsalzlösung, wobei das Auramin in schönen goldglänzenden Blättern erhalten wird. *Die Ausbeute an reinem, trockenem Farbstoff kann bis 175 g betragen.* Er färbt Baumwolle, die mit Tannin und Brechweinstein gebeizt ist, rein gelb an.

3 Liter H_2O

Technische Bemerkungen. Das Auramin ist das wichtigste basische Gelb und wegen seiner außerordentlich reinen Nuance sehr geschätzt. Die Fabrikation erfolgt in Ölbadkesseln, die sehr genau geheizt werden müssen, da die kleinste Abweichung die Ausbeute erniedrigt. Man arbeitet auch mit Frederkingkesseln, welche eine sehr genaue Regulierung gestatten. Tafel VIII (Abbildung 24) zeigt einen solchen flachen Auraminkessel für moderne Dampfheizung. Eine sehr große Rolle spielt die Reinheit des Kochsalzes. Spuren von Chlorkalzium oder Chlormagnesium, wie sie in jedem Siedesalz vorhanden sind, wirken schädlich. Das beste Salz ist das galizische Steinsalz, das sozusagen chemisch rein ist. Die Trocknung des Ammoniakes erfolgt in Türmchen, die mit Ätznatron gefüllt sind. Man leitet nur so viel Ammoniak ein, daß ein Überdruck von 1/2 Atmosphäre entsteht, und pumpt mit einer Zirkulationspumpe das Ammoniak im Kreislaufe über das bewegte Salzgemisch. Der Schwefelwasserstoff wird absorbiert und kommt

* Ammoniak kann nicht mit Chlorkalzium getrocknet werden, alle Amine verbinden sich damit.

als Schwefelnatrium in den Reduktionsbetrieb. Die Ausbeuten steigen bei richtig geleitetem Betrieb bis auf 132 %, d. h. man erhält aus 100 kg Tetramethyl-diamido-diphenylmethan bis zu 132 kg reines, 100 %iges Auramin. Die Ausbeutebestimmung ist hier sehr schwer, da nur ganz wenige Personen imstande sind, die Ausfärbungen auf tannierter Baumwolle exakt zu beurteilen. Daher ist man dazu übergegangen, diesen Farbstoff nicht zu färben, sondern ihn mit *Titanchlorür* von bekannter Stärke zu titrieren, bis eine gewogene Probe farblos wird.

Neben dem Auramin 00 fabriziert man nur noch das *Auramin G,* welches aus Monomethyl-ortho-Toluidin erhalten wird. Es ist noch reiner und grünstichiger als die Marke 00. Das Produkt aus Diäthylanilin wird nicht fabriziert, weil es beim Aussalzen so harzig ausfällt, daß die Aufarbeitung unmöglich ist.

Auramin dient im größten Maßstabe zum Färben von Baumwolle und vor allem für Papier. Die schwedischen Zündholzfabriken verbrauchen allein gegen 8 Waggons pro Jahr zum Färben der gelben Zündholzschachteln.

Verschiedene Farbstoffe

Indigo
(nach Traugott Sandmeyer)*.

Obschon die Indigosynthese nach *Sandmeyer* heute nicht mehr ausgeübt wird, ist sie doch ein so klassisches Beispiel der Zusammenarbeit von Wissenschaft und Technik, daß sie in diesem Buche ihren Platz finden soll. Diese Synthese ist die bedeutendste Leistung auf dem ganzen Farbengebiete und kann ohne weiteres mit der Fabrikation der Soda nach dem Verfahren von *Leblanc* in Parallele gestellt werden. Wie diese hat auch sie auf das ganze Gebiet befruchtend gewirkt, und ein Teil der Reaktion dient noch jetzt zur Gewinnung des Isatins und dessen Derivaten. Diese Verhältnisse sind an ihrem Orte besprochen.

Bevor ich die einzelnen Operationen beschreibe, soll der Chemismus erläutert werden.

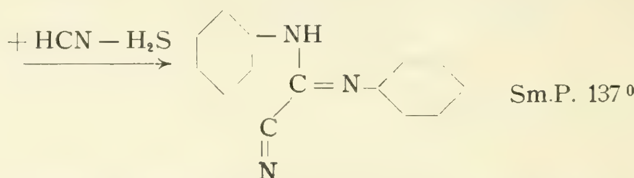
a) Man verwandelt Anilin durch Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff in das Thiokarbanilid von *A. W. Hoffmann:*



Thiokarbanilid
von A. W. Hoffmann, Sm.P. 151⁰

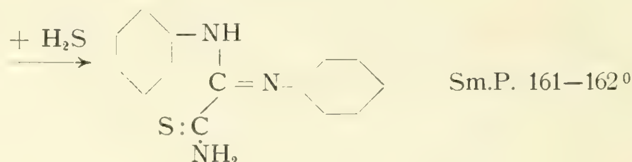
* Siehe auch *Sandmeyer:* Zeitschrift für Farben- und Textilchemie 1903, Heft 7, S. 129. Ferner: Helvetica Chimica Acta, Vol. II (1919), Heft II, pag. 234.

b) Das Thiokarbanilid wird mit basischem Bleikarbonat entschwefelt und gleichzeitig Blausäure angelagert unter Bildung des Hydrocyankarbodiphenylimides von *Laubenheimer:*

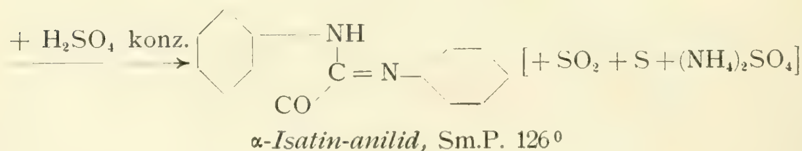


Hydrocyankarbodiphenylimid von Laubenheimer

c) Das Hydrocyankarbodiphenylimid wird mit gelbem Schwefelammonium in das Thiooxamin-diphenyl-amidin, oder einfacher «Thioamid», übergeführt:

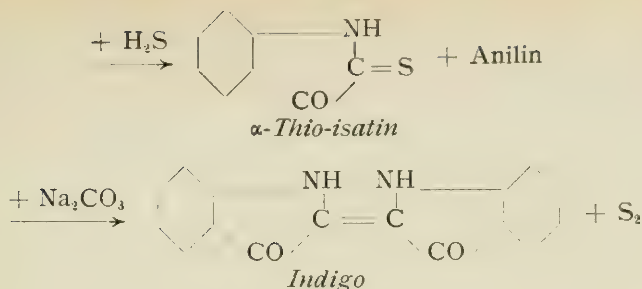


d) Dieses Thioamid bildet unter dem Einfluß von konzentrierter Schwefelsäure glatt das α-Isatin-anilid:



α-Isatin-anilid, Sm.P. 126⁰

e) Das α-Isatin-anilid kann auf verschiedene Weise in Indigo übergeführt werden. Entweder reduziert man es in alkoholischer Lösung mit verdünnter Schwefelammoniumlösung, oder man führt es in das α-Thioisatin über, das mit Alkalien sofort Indigo bildet. Ich habe den letzteren Weg gewählt, weil er in der Technik ausgeführt wurde:



a) Thiokarbanilid.

Man kocht 186 g reines Anilin mit 100 g reinem Schwefelkohlenstoff so lange unter Rückfluß, bis die Schwefelwasserstoffentwickelung aufhört, was rund 2 Tage dauert. Darauf erhöht man die Temperatur des Ölbades auf 160 ⁰ und destilliert den überschüssigen Schwefelkohlenstoff ab. Das geschmolzene Thiokarbanilid gießt man auf ein flaches Blech und pulverisiert es nach dem Erkalten. Es ist für die weitere Verarbeitung genügend rein. Man kann es aber aus der dreifachen Menge Alkohol umkristallisieren und erhält es dann chemisch rein. *Die Ausbeute beträgt ca. 230 g.* Sm.P. 151 ⁰.

186 g Anilin
100 g CS_2

b) Hydrocyankarbodiphenylimid.

Man fällt 350 g Bleinitrat, das in einem Liter heißem Wasser gelöst ist, bei 95 ⁰ vorsichtig mit ca. 120 g kalzinierter Soda und wäscht den Niederschlag gründlich mit Wasser aus. Das feuchte, basische Bleikarbonat wird in einem Zweiliterkolben mit Rührer und Rückflußkühler (Abbildung 9) mit 600 g Alkohol von 90 % vermischt und zu einem vollkommen homogenen Teig verrührt. Dann gibt man rasch 228 g (1 Mol.) staubfein pulverisiertes Thiokarbanilid zu und bei 25 ⁰ ca. 60 g technisches Cyannatrium (= 1,3 Mol.)*. Unter heftigem Rühren steigert man die Temperatur innert einer Stunde auf 70 ⁰ und filtriert dann eine kleine Probe ab. Die farblose Lösung darf eine Messerspitze basisches Bleikarbonat nicht mehr

350 g $Pb(NO_3)_2$
ca. 120 g Na_2CO_3
600 g Alkohol
228 g Thiokarbanilid
60 g NaCN

* Der Gehalt des Cyannatriums an HCN muß ermittelt werden!

schwarz färben. Sollte dies dennoch der Fall sein, so erwärmt man eine weitere Stunde und nimmt wieder eine Probe. Ist dann noch keine vollkommene Entschwefelung eingetreten, so setzt man noch etwas Bleikarbonat und Cyannatrium zu. Wenn die Reagenzien aber richtig berechnet waren, ist dann ein Zusatz nicht mehr nötig.

Man erhitzt, sowie die Schwefelreaktion verschwunden ist, zum Kochen und filtriert die heiße Lösung ab. Den Rückstand extrahiert man noch zwei Mal mit $^1/_2$ Liter Alkohol und läßt das Hydrocyankarbodiphenylimid auskristallisieren. *Die erste Fraktion ist ganz rein und wiegt ca. 160 g.* Die Mutterlauge scheidet nach dem Einengen noch ca. *40 g* fast reines Produkt aus. *Die Ausbeute beträgt gegen 98 %.* Das Hydrocyankarbodiphenylimid kristallisiert in schönen, gelblichen Prismen vom Schmelzpunkte 137 ^{0}. Die Mutterlaugen sind blausäurehaltig und müssen sorgfältig behandelt werden.

c) «*Thioamid*».

Die Anlagerung von Schwefelwasserstoff an das Hydrocyankarbodiphenylimid erfolgt sehr leicht, wenn es staubfein pulverisiert ist, weshalb man das Produkt auf einer Walzenmühle oder durch Beuteln in die gewünschte Form überführen muß. 200 g Hydrocyankarbodiphenylimid werden mit 500 g gelber Schwefelammoniumlösung bei 35 ^{0} durch energisches Rühren emulgiert. Die Schwefelammoniumlösung bereitet man sich durch Einleiten von 35 g Schwefelwasserstoff in 460 g 20 %igen Salmiakgeist und 25 g pulverisierten Schwefel. Wenn das Hydrocyankarbodiphenylimid genügend fein verteilt ist, lagert sich der Schwefelwasserstoff innert 12 Stunden quantitativ an, was man daran erkennt, daß sich eine gewaschene Probe in verdünnter Salzsäure auflöst. Man filtriert ab und wäscht gründlich mit Wasser aus. Das Produkt ist rein genug zur Weiterverarbeitung. *Ausbeute ca. 220 g.* Aus Alkohol kristallisiert es in gelben Prismen vom Schmelzpunkte 162 ^{0}.

200 g Hydrocyankarbodiphenylimid

35 g H_2S

460 g NH_3 20 %ig

25 g S



Abbildung 35
„Stehender Autoklav aus Stahlguß.
Arbeitsdruck 60 Atm.; Inhalt 1 Liter; Gewicht 30 kg.



Abbildung 36
Reaktionskessel aus Gußeisen mit Rührer
für 1 Atm. Überdruck; Gewicht 12 kg; Ölbad aus Kupfer.

d) *α-Isatinanilid.*

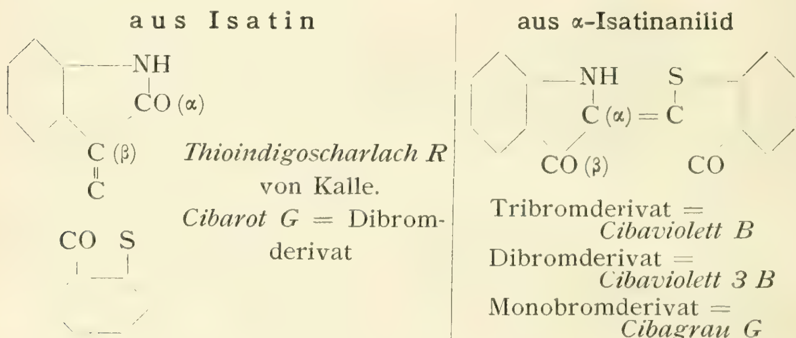
Die Ringbildung zum Isatinderivat erfolgt nur unter genau bestimmten Bedingungen. Wichtig ist es, daß man mit heißer Schwefelsäure arbeitet.

Man trägt innert $^1/_4$ Stunde 200 g fein verteiltes trockenes Thioamid in 800 g Schwefelsäure von 94 % H_2SO_4 (66 ° Bé) bei einer Temperatur von genau 94 ° ein. Die Mischung erwärmt sich ziemlich stark und muß gekühlt werden. Wenn Alles eingetragen ist, wärmt man noch eine Stunde auf 106—108 °, nach welcher Zeit die SO_2-Entwickelung aufgehört hat. Die Lösung wird auf 20 ° abgekühlt und direkt in das Chlorhydrat des α-Isatinanilides übergeführt, indem man sie in dünnem Strahle auf eine Mischung von 1 Liter Wasser, 2 kg Eis und 500 g Kochsalz gießt. Dabei muß man ununterbrochen rühren. Das salzsaure Salz des Isatinanilides scheidet sich als hellrotbrauner Niederschlag aus, vermischt mit feinverteiltem Schwefel.

200 g Thioamid
800 g H_2SO_4 66 ° Bé

Will man das Anilid rein gewinnen, so filtriert man es ab und wäscht es mit 20 %iger Kochsalzlösung gründlich aus. Dann verrührt man das *von der Säure befreite* Salz mit Wasser und verdünnter Sodalösung, bis die Reaktion schwach alkalisch ist. Den Niederschlag von Anilid und Schwefel filtriert man ab, wäscht ihn gründlich aus und extrahiert das trockene Gemisch mit kaltem Schwefelkohlenstoff. Zum Schlusse kristallisiert man das Anilid aus heißem Alkohol um. Man erhält es in der Form von dunkeln Nadeln vom Schmelzpunkt 126 °, und *die Ausbeute aus 200 g Thioamid beträgt bis 150 g reine Substanz.* Beim Kochen mit einem kleinen Überschuß an verdünnter Salzsäure wird die Anilingruppe als Anilin abgespalten, und reines Isatin fällt direkt aus. Sm.P. 200—201 °. Es wird aus heißem Wasser, in dem es leicht löslich ist, umkristallisiert. Man verwendet das Isatin als solches zum Aufbau von wertvollen Küpenfarbstoffen.

Noch wichtiger sind solche Küpenfarben, die man direkt aus dem α-Isatinanilid durch Kondensation mit β-Oxythionaphten erhält. *G. Engi* hat als erster beobachtet, daß sich bei der Kondensation von Isatin einerseits und dessen Anilid andererseits ganz verschiedene Farbstoffe bilden. Das Isatin kondensiert sich, indem die β-Gruppe ihr Sauerstoffatom austauscht, während das Anilid merkwürdigerweise das Anilin abspaltet und α-Kondensationsfarbstoffe bildet. Die α-Kondensationsprodukte sind viel wertvoller als die Isomeren.



e) α-Thioisatin und Indigo.

Um aus der schwefelsauren Lösung des Isatinanilides Indigo zu gewinnen, ist es nicht nötig, das reine Isatinanilid oder das salzsaure Salz zu isolieren, sondern man kann direkt aus der Lösung das Thioisatin erhalten. Man bereitet sich durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von
45 g NaOH + H_2S 45 g Ätznatron, gelöst in 150 cm³ Wasser, eine Natriumsulfhydratlösung. Diese vermischt man mit der schwefelsauren Lösung des Isatinanilides, erhalten aus 200 g Thio-
6 Liter H_2O + Eis amid, in der Weise, daß man Beide gleichzeitig in 6 Liter Eiswasser einfließen läßt. Dabei soll immer ein deutlicher, aber schwacher Überschuß an Schwefelwasserstoff vorhanden sein. Die Reduktion dauert etwa ½ Stunde, und das Thioisatin scheidet sich als voluminöser, brauner Niederschlag aus. In der Lösung bleibt das Anilinsulfat zurück. Man filtriert das Thioisatin erst ab, wenn eine abfiltrierte Probe der Flüssig-

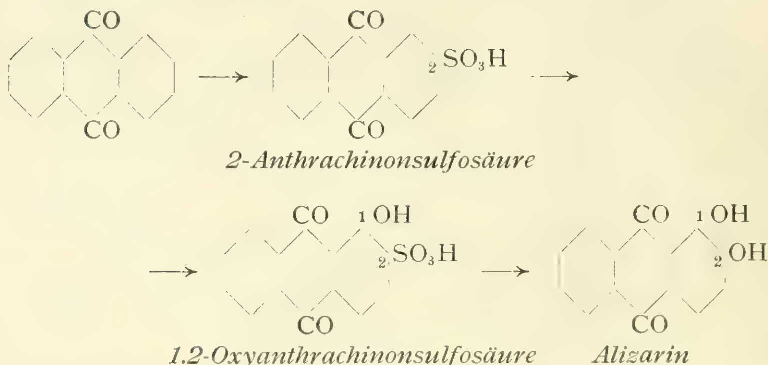
keit mit mehr Schwefelnatrium keine Fällung mehr gibt, was in ca. einer Stunde der Fall ist. Dann wäscht man so lange aus, bis die Mutterlauge nur noch ein spezifisches Gewicht von 1,007 zeigt (1 ⁰ Bé). Den so gewaschenen Niederschlag verrührt man mit 3 Litern Wasser und gibt nun so lange eine konzentrierte Sodalösung zu, bis die Reaktion bleibend stark alkalisch ist. Man braucht rund 30 g Soda. Die Bildung des Indigo erfolgt sehr rasch, man erwärmt vorteilhaft nach einer Stunde auf 60 ⁰ und läßt über Nacht weiterrühren. Am andern Tage filtriert man Indigo und Schwefel ab, wäscht gut aus und trocknet bei 80 ⁰. Den trockenen Farbstoff extrahiert man mit dem doppelten Gewichte an Schwefelkohlenstoff und *erhält 80 g reinen Indigo.*

ca. 30 g Na_2CO_3

Technische Bemerkungen. Die Reaktionen der Sandmeyerschen Indigosynthese verlaufen überraschend glatt. Man erhält vom Anilin aus berechnet ca. 80 % der theoretisch überhaupt möglichen Farbstoffmenge. Das Verfahren wurde kurze Zeit bei J. R. Geigy ausgeführt und der Einstandspreis betrug 10,80 Franken pro kg. 100 %ige Ware. Der Sandmeyersche Indigo verküpte sich besser als irgend ein anderes künstliches Produkt, und er fand bei den Färbern sofort Aufnahme. Es gelang, die ganze Fabrikation ohne einen Tropfen Alkohol auszuüben, da alle Substanzen bei genügender Verteilung leicht in wässeriger Lösung reagieren. Die Hauptschwierigkeit bereitete nicht die Blausäure, sondern der Schwefelwasserstoff, der ein gefährliches industrielles Gift ist, weil man ihn nach kurzer Zeit nicht mehr riecht. Das Bleisulfid ließ sich mit konzentrierter Salzsäure in $PbCl_2 + H_2S$ spalten, welche in den Betrieb zurückgingen. Das Verfahren der *deutschen Gold- und Silberscheideanstalt* verdrängte dann bald nach Beginn die vielversprechende Fabrikation. Die Ausbeuten stiegen bei diesem durch die neuesten Verbesserungen auch gegen 85 %, so daß es nicht mehr möglich war, dagegen zu konkurrieren. Immerhin ist es denkbar, daß unter günstigen Umständen das Sandmeyersche Verfahren wieder zu Ehren gezogen wird. Seit der Erschließung der großen Schwefellager durch *Frasch* in Louisiana und der Darstellung des elektro-thermischen Cyannatriums und Schwefelkohlenstoffes ist diese Möglichkeit nicht ganz von der Hand zu weisen.

Alizarin aus Reinanthrachinon.

Formulierung:



a) 2-Anthrachinonmonosulfosaures Natron (Silbersalz).

Bei der Behandlung des Anthrachinons mit rauchender Schwefelsäure treten sehr leicht zwei Sulfogruppen in den Anthrachinonkern ein. Man ist daher gezwungen, die Menge des SO_3 so stark zu verringern, daß ein ziemlich großer Teil des Ausgangsmateriales unverändert bleibt.

100 g Anthrachinon
150 g Oleum 25 %ig

100 g trockenes, feinverteiltes Anthrachinon trägt man vorsichtig in 150 g Oleum von 25 % SO_3-Gehalt ein. Dabei darf die Temperatur nicht über 30⁰ steigen, und es soll ununterbrochen gerührt werden, damit lokale Überhitzung vermieden wird. Innert 4 Stunden steigert man im Ölbade die Temperatur auf 120⁰ und nach weiteren 2 Stunden auf 140⁰. Das Gefäß soll dabei wohlverschlossen bleiben, damit kein SO_3 abdestilliert (s. Abb. 4). Nach dem Erkalten gießt man das Gemisch in 3 Liter Wasser und filtriert vom unveränderten Anthrachinon ab. Je nach Verlauf der Sulfuration erhält man 25—40 g zurück. Die schwefelsaure Lösung wird nun genau wie auf Seite 21 angegeben mit Kreide oder Kalkstein vollkommen neutralisiert und vom Gips abfiltriert. Dann fällt man den Kalk mit einer verdünnten Sodalösung,

ca. 180 g $CaCO_3$
ca. 20 g Na_2CO_3

bis eine filtrierte Probe gar keine Fällung mehr mit Soda ergibt. Nun dampft man die geklärte Lösung auf einem Gasofen über freier Flamme auf 400 cm^3 ein und läßt erkalten. Das Natronsalz der 2-Anthrachinonsulfosäure fällt im Verlaufe von 2 Tagen als silberglänzender Niederschlag aus. Er wird abfiltriert und mit wenig Wasser gedeckt. *Die Ausbeute an trockener Substanz beträgt 60—90 g.* Aus der Mutterlauge können noch einige Gramm unreinere Substanz erhalten werden, die aber, trotz der sorgfältigen Sulfuration, immer etwas Disulfosäure enthalten.

Man kann aber auch ohne Kalken arbeiten, wie es in der Technik meistens geschieht, indem man die Sulfurationsmasse in einen Liter Wasser gießt, nach einer Stunde vom unveränderten Anthrachinon abfiltriert und dann mit 20 % Kochsalz aussalzt. Das gefällte Natronsalz wird filtriert, mit wenig konzentrierter Kochsalzlösung gewaschen und gepreßt. Es ist für die Schmelze rein genug. Die Mutterlaugen enthalten bei richtiger Arbeit nur 2—2½ % Disulfosäuren, die man weglaufen läßt. Man verwendet in der Technik meistens etwas konzentrierteres Oleum, ca. 40 %iges, da hier die Gefahr des Übersulfurierens geringer ist.

b) *Die Alizarinschmelze.*

Die Alizarinschmelze wurde zuerst von *Caro* in die Technik eingeführt, und der Zusatz eines Oxydationsmittels, nämlich Salpeter, von der *Gesellschaft für chemische Industrie in Basel* zuerst benützt. Anfangs der 70er Jahre ging man dann nach dem Vorschlage von *Koch* zur Verwendung von Chlorat über, und zwar verwendet man heute nur noch das billige elektrolytische Natriumchlorat.

Man erhitzt 100 g 100 %iges Silbersalz mit 260 g 100-prozentigem Ätznatron, 28 g Natriumchlorat und so viel Wasser, daß das Gesamtvolumen 670 cm^3 beträgt, unter stetem Rühren auf 185° im Rührautoklaven. Der Druck steigt auf 5—6 Atmosphären. Nach 48 Stunden läßt man erkalten und untersucht, ob die Schmelze fertig ist. Zu diesem Zwecke nimmt man 2 cm^3 der Schmelze, fällt das Alizarin mit der

100 g Silbersalz 100 %ig
260 g NaOH
28 g $NaClO_3$

nötigen Menge konzentrierter Salzsäure und extrahiert das Filtrat zweimal mit wenig Äther. Die vom Alizarin vollkommen befreite Lösung verdünnt man auf 15 cm^3 und beobachtet die Fluoreszenz, die durch unverändertes Silbersalz resp. mono-Oxyanthrachinonsulfosäure verursacht wird. Es soll nur eine ganz schwache oder gar keine Fluoreszenz auftreten und, wenn nötig, erhitzt man noch einmal 24 Stunden auf 190⁰. Dann verdünnt man die Schmelze mit 2 Litern Wasser und fällt das Alizarin *kochend* mit 50 %iger Schwefelsäure. Dann filtriert man bei 50⁰ und wäscht das Alizarin so lange aus, bis die Mutterlauge salzfrei ist. Das Alizarin wird nicht getrocknet, da es, einmal trocken, nicht mehr gut färbt. Die Ausbeutebestimmung erfolgt durch die Bestimmung des Trockengehaltes und Probefärben. Man stellt ganz allgemein auf einen Farbstoffgehalt von 20 %.

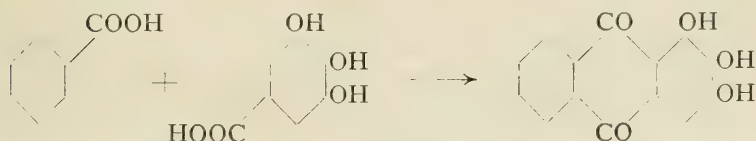
Man erhält aus 100 g reinem Silbersalz ca. 70 g reines Alizarin.

Technische Bemerkungen. Das Alizarin ist neben dem Indigo das wichtigste Produkt der Farbentechnik. Man fabriziert es wegen der niedrigen Preise nur noch in wenigen Werken, dafür aber im größten Maßstabe. Die Sulfuration erfolgt in bekannten Einrichtungen, die Schmelze immer mehr in Frederkingapparaten, wie einer auf Tafel VIII (Abb. 23) gezeigt wird. Da die Chloratschmelze die Apparate stark angreift, arbeitet man immer mit Einsatz aus alkalibeständigem Guß, der leicht ersetzt werden kann. Es gibt viele Varianten derartiger Apparate. Die Ansätze der Technik sind sehr groß, es werden im Großbetriebe auf einmal aus einem Kessel 2000—2500 kg 100 %iges Alizarin erhalten, die auf 20 %ige oder 16 %ige Paste gestellt werden. Die Einstellung erfolgt durch Bestimmung des Trockengehaltes und Probefärbungen. Ferner ist es in der Technik möglich, mit viel weniger Ätznatron auszukommen, nämlich mit nur 110 % der theoretisch nötigen Menge (in unserem Falle also nur ca. 40 g statt 260 g!). Einmal getrocknetes Alizarin wird durch Lösen in Borax und Wiederausfällen mit Essigsäure oder Schwefelsäure wieder leichtfärbend gemacht. Farbstoffe vom Typus des Alizarins müssen wegen ihrer Schwerlöslichkeit kochend gefällt werden, da nur so die feine Verteilung erhalten wird (siehe auch Anthrazenbraun). Die Weltproduktion an 100 %igem Alizarin

beträgt rund 2800000 kg, wovon die Badische Anilin- und Sodafabrik allein 2000000 kg erzeugte. Für den Orient stellt man auch ein festes Präparat dar, indem man zu dem Farbstoff so viel Stärke gibt, daß trockene Brocken entstehen, die sich beim Kochen in Wasser verkleistern und leicht färben. Über das Färben des Alizarins s. die Musterkarten der Fabriken und *Gnehm,* «Taschenbuch».

Anthrazenbraun FF aus Benzoesäure und Gallussäure.

Formel:



= *1.2.3-Trioxyanthrachinon, Anthrazenbraun* oder *Anthragallol*

Man löst in einem Becher aus Glas, Porzellan oder Eisen 36,6 g (3/10 Mol.) reine Benzoesäure in 300 g Schwefelsäuremonohydrat und rührt so lange, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Dann erwärmt man langsam auf 90 °, worauf man 50 g bei 110 ° getrocknete reinste Gallussäure in kleinen Portionen in einer Stunde einträgt Die Temperatur wird darauf während 6 Stunden auf 118 ° gehalten, worauf die Schmelze sehr vorsichtig in einen Liter kochendes Wasser unter stetem Rühren getropft wird. Dann filtriert man unverzüglich kochend heiß in einen gut vorgewärmten Filterstutzen und wäscht den Farbstoff gründlich mit heißem Wasser aus. Aus der Mutterlauge kristallisiert in kurzer Zeit die überschüssige Benzoesäure in reinem Zustande aus. Der Farbstoff wird mit Wasser zu einem Teig von 20 % Trockengehalt angerührt und ist gebrauchsfertig. Die Ausfärbung erfolgt auf vorchromierte Wolle, Fluorchrom gibt die schönsten und vollsten Töne.

36,6 g Benzoesäure

300 g H_2SO_4 100 %ig

50 g Gallussäure

Technische Bemerkungen. Bei dieser Fabrikation spielt die absolute Reinheit der verwendeten Gallussäure die wichtigste Rolle. Man kann keine II. Kristallisationen gebrauchen, da diese wahrscheinlich Homologe der Gallussäure enthalten, die bei der Kondensation sehr lästiges Schäumen verursachen und besonders die Ausbeute bis zu 50 % heruntersetzen. Man filtriert auch im Betriebe kochend heiß durch Filterpressen aus Pitchpine, die mit Nitrofiltern (s. d.) beschickt sind. Diese halten gegen 50 Operationen aus, müssen aber für eine derartig kräftige Inanspruchnahme sehr sorgfältig fabriziert werden.

Zur Darstellung des Anthrazenbrauns für Druck (F. D.) verfährt man sehr ähnlich. Dagegen kondensiert man nicht bei 118°, sondern bei 130—140°. Der durch Ausfällen mit kochendem Wasser erhaltene Farbstoff ist nicht fein genug verteilt, er pikotiert beim Drucken. Daher ist man genötigt, ihn nach dem Auswaschen vorerst mit 10 %iger Suspension bei 80—90° mit Soda in das Natronsalz umzuwandeln und dann mit Salzsäure vorsichtig auszufällen. Dann wird noch einmal abfiltriret und das Produkt im Knetkessel nach Werner und Pfleiderer auf die gewünschte Stärke gestellt. Bei diesem Produkt gilt das in bezug auf die Reinheit der Gallussäure Gesagte in noch erhöhtem Maße.

Man kann sich eine gute Gallussäure leicht durch Verseifen von Tannin in möglichst konzentrierter Lösung bei 70° mit einer Natronlauge von mindestens 40 % darstellen*. Um die Gallussäure vor Oxydation zu schützen, gibt man ein wenig Natriumbisulfit zu. Man fällt die Gallussäure mit konzentrierter Salzsäure (Schwefelsäure ist nicht zu gebrauchen) und kristallisiert sie aus kochendem Wasser um.

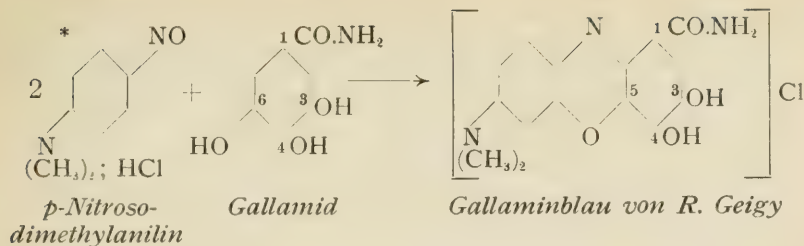
Gallaminblau aus Gallussäureamid.

Durch Erhitzen von Nitrosodialkylaminen mit Gallussäure oder deren Säureamid erhält man wohldefinierte Verbindungen, welche man als Oxazine bezeichnet. Die Gallussäure entstammt ausschließlich natürlichen Gerbstoffen.

---

* Die Natronlauge muß chloratfrei sein, man kann also keine elektrolytische gebrauchen. Beim Verseifen und Ansäuern treten Oxydationen ein.

Formulierung:



p-Nitroso-dimethylanilin *Gallamid* *Gallaminblau von R. Geigy*

a) *Nitrosodimethylanilin.*

100 g Dimethylanilin werden mit 200 g Salzsäure von 30 % HCl gemischt, worauf nach dem Erkalten 300 g Eis zugegeben werden. Dann tropft man innert 5 Stunden eine möglichst konzentrierte Lösung von 60 g Natriumnitrit (100 %ig) hinzu, wobei man den Becher in Eiswasser stellt. Es ist nicht möglich, mit Nitritpapier auf freie salpetrige Säure zu prüfen, da salzsaures Nitrosodimethylanilin selbst darauf reagiert. Man erkennt den Überschuß also nur durch den Geruch. Die Reaktion auf Kongopapier soll natürlich immer vorhanden sein. Man filtriert nach 6 Stunden ab, spült mit der Mutterlauge auf die Nutsche und saugt den Niederschlag möglichst trocken. Zum Schluß preßt man unter der Spindelpresse gut ab und pulverisiert das feuchte salzsaure Nitrosodimethylanilin, so gut es geht. Das Salz soll nicht getrocknet, sondern frisch und feucht verwendet werden. Im Großen wird es zur genügenden Trocknung lediglich zentrifugiert.

100 g Dimethylanilin
200 g HCl
300 g Eis
60 g $NaNO_2$ 100 %ig

p-Nitrosodiäthylanilin erhält man auf ähnliche Weise, nur darf man wegen der enormen Löslichkeit des salzsauren Nitrosodiäthylanilins gar kein Wasser zur Nitrosierung gebrauchen, sondern lediglich konzentrierte Salzsäure und gesättigte Natriumnitritlösung unter Außenkühlung. In der Technik arbeitet man, wie bei der Tropäolinkuppelung, in Emaille.

* Ein Molekül Nitrosodimethylanilin dient als Oxydationsmittel.

b) *Gallaminblau.*

20 g Gallamid

500 cm³ Sprit

Nitrosodimethylanilin aus 75 g Dimethylanilin

Man löst in einem Glasgefäß mit Rückflußkühler und Rührer (siehe Abb. 9 und 18 a) 20 g Gallamid von ca. 92 % Reingehalt* in 500 cm^3 Alkohol von 90 % und gibt unter stetem Kochen in drei Malen salzsaures Nitrosodimethylanilin, erhalten aus 75 g Dimethylanilin, hinzu. Es ist am besten, wenn die Zugabe in Intervallen von 15 Minuten erfolgt, so daß nach 45 Minuten Alles gemischt ist. Nun kocht man noch 4 Stunden unter Rückfluß und läßt 12 Stunden stehen. Das Gallaminblau fällt als prächtig glänzender, broncierender Niederschlag aus, er wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Der Alkohol wird rektifiziert. *Die Ausbeute an reinem Gallaminblau beträgt ca. 40 g.* Aus der alkoholischen Mutterlauge gewinnt man einen grauen, nigrosinähnlichen Farbstoff, der auf Baumwolle mit Chromazetat sehr echte graue Nuancen ergibt; man nennt das Produkt *Methylengrau.*

Das Gallaminblau ist sozusagen unlöslich in Wasser und kann daher nicht als solches verwendet werden. Durch verschiedene Reaktionen kann es aber in leichtlösliche Form übergeführt werden.

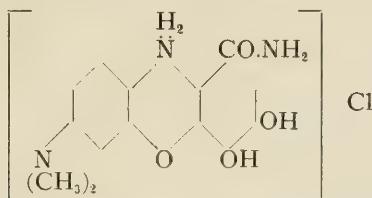
1 Teil Gallaminblau

6 Teile Bisulfit 25%ig

Man erwärmt 1 Teil Gallaminblau auf dem Wasserbade mit 6 Teilen Natriumbisulfitlösung von 25 % SO_2 auf 50°, bis die Entwickelung von schwefliger Säure aufgehört hat. Ist das nach ca. 1 Stunde der Fall, so geht man 1—3 Tage auf 85°, bis die Farbe der Mischung rein graugrün geworden ist. Der so erhaltene Farbstoff stellt die Sulfosäure des Leukokörpers (wohl komplexes Sulfosalz?) dar und färbt mit Chromazetat auf Wolle schöne und echte Marineblau. Er kann auch im Baumwolldruck Verwendung finden, wird aber an Bedeutung von einem andern Farbstoff dieser Gruppe übertroffen. Man erhält nämlich durch Reduktion des Gall-

* Die Gehaltsbestimmung erfolgt durch Abdestillieren des Ammoniaks mit Natronlauge und Titrierung desselben.

aminblau mit Schwefelwasserstoff eine Leukoverbindung, das *Modernviolett* von Durand & Hugenin, das außerordentlich reine und auch echte Chromlacke auf Baumwolle gibt.



Modernviolett von Durand & Hugenin

Man löst 50 g Gallaminblau in ca. 40 g Natronlauge von 30 % NaOH und 400 cm^3 Wasser und gibt zu der klaren Lösung 50 g kristallisiertes Natriumsulfid. Bei 60° säuert man innert einer Stunde mit ca. 100 g konzentrierter Salzsäure an, bis die Reaktion auf Kongopapier bleibend geworden ist. Die blaue Farbe ist nun verschwunden und eine fast farblose Lösung entstanden. Diese wird vom ausgefallenen Schwefel abfiltriert und der salzsaure Leukokörper mit 150 g Kochsalz gefällt. Man filtriert ihn ab, wäscht mit wenig gesättigter Kochsalzlösung aus und preßt gut ab. Den Farbstoff trocknet man bei 60° im Vacuum, da er sich rasch reoxydiert. *Die Ausbeute beträgt ca. 55 g.*

50 g Gallaminblau
40 g NaOH 30 %ig
400 cm^3 H_2O
50 g Na_2S + 9 aqu.
ca. 100 g HCl konzentriert
150 g NaCl

Technische Bemerkungen. Die Oxazine sind Druckfarbstoffe par excellence. Man stellt außer den Dimethylanilinderivaten auch die Diäthylderivate dar, welche sich durch sehr reine, grünstichige Nuance auszeichnen *(Coelestinblau).* Verwendet man an Stelle des Gallamides die Gallussäure, so erhält man die *Gallocyanine,* welche von *Horace Köchlin* zufällig gefunden wurden. Er versuchte mit Tannin und Brechweinstein das Nitrosodimethylanilin auf Baumwolle zu fixieren und bekam blaue Farben, die er als Oxazine erkannte. Die Gallocyanine können nicht gut in äthylalkoholischer Lösung fabriziert werden, sondern man arbeitet mit Methylalkohol, der aber wegen seiner Giftigkeit und Flüchtigkeit unangenehmer ist. Neben den einfachen Oxazinen gibt es noch sehr viele kompliziertere Kondensationsprodukte, auf welche wir hier nicht eingehen können.

Nebenbei sei daran erinnert, daß das erste Oxazin, welches technische Bedeutung erlangte, das *Meldolablau, Naphtolblau* oder *Bengalblau* ist, welches aus salzsaurem Nitrosodimethylanilin und β-Naphtol erhalten wird. Es ist sehr echt, besitzt aber keine schöne Nuance und sein Staub reizt die Schleimhäute so stark, daß viele Personen gar nicht damit arbeiten können. Trotzdem wird es noch ziemlich viel gebraucht.

Die technische Apparatur besteht aus emailliertem Guß mit Rückflußkühler aus Bleirohr. Eine Operation mit 40 kg Gallamid dauert gegen 12 Stunden.

Das Modernviolett muß wegen der Oxydierbarkeit kalt desintegriert werden, da sonst Selbstentzündung eintreten kann. Offenbar ist der sehr fein verteilte Schwefel die Ursache dieser unangenehmen Erscheinung.

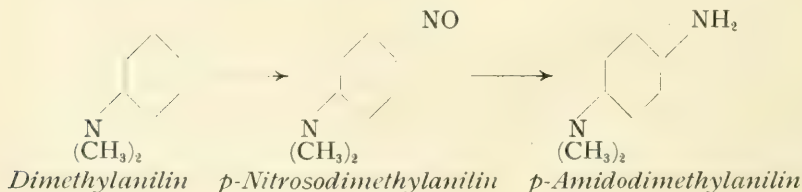
Methylenblau aus Dimethylanilin.

Die Bildung des Methylenblau ist wissenschaftlich und technisch interessant und soll daher, bevor wir die eigentlichen Darstellungsmethoden beschreiben, erörtert werden.

Man stellt aus dem Dimethylanilin das Nitrosodimethylanilin dar, indem man es in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit behandelt. Diesen Nitrosokörper reduziert man und erhält dadurch das p-Amidodimethylanilin.

Formulierung der Reaktionen:

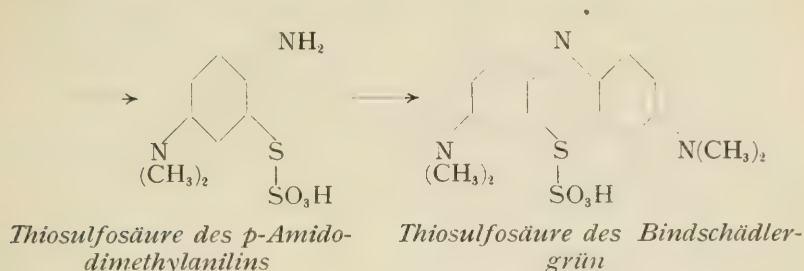
a) p-Amidodimethylanilin.



Dimethylanilin *p-Nitrosodimethylanilin* *p-Amidodimethylanilin*

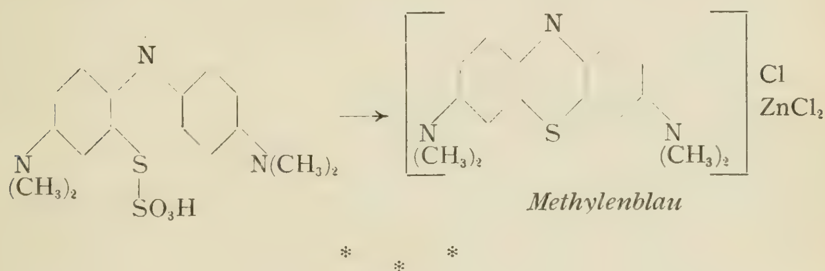
b) Das p-Amidodimethylanilin wird in saurer Lösung mit einem weiteren Molekül Dimethylanilin zusammenoxydiert und gleichzeitig der Rest der Thioschwefelsäure in das Mole-

kül eingeführt. Dies geschieht, indem man die Oxydation in Gegenwart von *Thioschwefelsäure* im *statu nascens* vornimmt.



Thiosulfosäure des p-Amido-dimethylanilins *Thiosulfosäure des Bindschädler-grün*

c) Diese Thiosulfosäure wird nun mit weiterem Oxydationsmittel durch Ringschluß in das Methylenblau verwandelt.



Methylenblau

* * *

a) p-Amidodimethylanilin.

Man löst 24,2 g ($^2/_{10}$ Mol.) reines Dimethylanilin in 75 g konzentrierter Salzsäure von 30 % HCl und läßt abkühlen. Darauf versetzt man mit 150 g Eis und tropft innert einer Stunde 14,7 g 100 %iges Natriumnitrit als 20 %ige Lösung hinzu. Die Nitrosierung ist in 4 Stunden vollkommen. Nun gibt man noch 110 g Salzsäure von 30 %, 200 g Eis und in $^1/_4$ Stunde 35 g guten Zinkstaub unter mechanischem Rühren hinzu. Die Temperatur darf ohne Schaden auf 25° steigen. Die Lösung ist nun farblos und mineralsäureneutral geworden, sie wird filtriert und der Zinkstaub mit ganz wenig Wasser ausgewaschen.

24,2 g Dimethylanilin
75 g HCl 30 %ig
150 g Eis
14,7 g $NaNO_2$ 100 %ig
110 g HCl 30 %ig
35 g Zn-Staub

b) Thiosulfosäure des Bindschädlergrün.

Die Oxydation muß in diesem Stadium in der Gegenwart von Chlorzinklösung erfolgen, welche keinerlei reduzierende Wirkung ausübt. Man bereitet sich eine derartige Lösung durch Auflösen von Zinkblech in konzentrierter Salzsäure*. Die Thioschwefelsäure verwendet man als Aluminiumthiosulfat, welches so stark dissoziiert ist, daß es wie freie Thioschwefelsäure reagiert.

Bevor man mit der Darstellung des Methylenblau beginnt, stellt man sich Lösungen der nötigen Reagenzien dar. Es kommt bei dieser Operation darauf an, daß die Substanzen rasch und bei der richtigen Temperatur zugegeben werden.

Lösung I = 38 g reines Aluminiumsulfat in 60 cm^3 Wasser.
Lösung II = 52,5 g kristallisiertes Natriumthiosulfat in 50 cm^3 Wasser.
Lösung III = 57 g Natriumbichromat auf 90 cm^3 Volumen.
Lösung IV = 20 g Dimethylanilin in 27 g konz. Salzsäure.
Lösung V = 25 g feinst gemahlener Braunstein (MnO_2) mit 30 cm^3 Wasser zu einem homogenen Teig angeschlämmt.

4 g H_2SO_4 66° Bé — 100 g $ZnCl_2$ 50 %ig

Die klare neutrale Lösung des p-Amidodimethylanilins wird mit 4 g konzentrierter Schwefelsäure mineralsauer gemacht und 100 g 50 %ige reduktionsneutrale Chlorzinklauge zugegeben.

38 g $Al_2(SO_4)_3$ + 18 g H_2O — 52,5 g $Na_2S_2O_3$ + 5 H_2O — 19 g $Na_2Cr_2O_7$

Den Becher stellt man auf eine Filzunterlage und heizt durch Einblasen von Dampf auf. Unter gutem Rühren gibt man nun bei gewöhnlicher Temperatur Lösung I hinzu, darauf Lösung II und sofort nach 2 Sekunden 1/3 der Lösung III, entsprechend 19 g Natriumbichromat. Durch Einleiten von trockenem Dampf erhöht man in einer Minute die Tempe-

* Man behilft sich in der Technik auch in der Weise, daß man die käufliche Chlorzinklauge so lange mit Natriumbichromat versetzt, bis sie gar keine reduzierende Wirkung mehr ausübt. Oft braucht man pro 100 kg Zinklauge 100—250 g Bichromat.

ratur auf 40°, versetzt mit Lösung IV und dem Rest von Lösung III, und heizt rasch auf 70°. Die Lösung wird durch die Bildung der Thiosulfosäure des Bindschädlergrün dunkelgrünblau. Sowie 70° erreicht ist, gibt man die Anschlämmung V zu und geht auf 85°. 38 g $Na_2Cr_2O_7$ 25 g MnO_2 (ca. 88 %ig)

Der Zusatz des Braunsteins hat den Zweck, die bei dem Ringschluß frei werdende schweflige Säure in unschädliches Dithionat überzuführen. An Stelle des Braunsteins kann man mit gleichem Erfolge 40 g Kupfervitriol nehmen, wobei das Kuprisalz in unlösliches Kuprosulfat übergeführt wird.

Bei 85° wird die Lösung schön bronceglänzend und der gebildete Farbstoff fällt aus der konzentrierten Chlorzinklösung aus. Nach einer halben Stunde läßt man auf 50° abkalten und gibt 70 g konzentrierte Schwefelsäure zu, welche das Mangansalz, das Aluminiumhydroxyd und das Chromoxyd auflöst. Bei 20° filtriert man ab und wäscht mit wenig 10 %igem Salzwasser aus. Das Rohblau löst man in einem Liter Wasser bei 100°, filtriert vom Ungelösten ab und fällt das klare Filtrat mit 50 g gewöhnlicher 50 %iger Chlorzinklösung und 150 g Kochsalz. Nach 24 Stunden ist das Chlorzinkdoppelsalz als prächtig rot broncierender Niederschlag ausgefallen, den man abfiltriert und mit etwas 10 %iger Salzlösung deckt. Man trocknet bei höchstens 50° und erhält ca. *44 g reinen, konzentrierten Farbstoff.* 70 g H_2SO_4 66° Bé 1 Liter H_2O 50 g $ZnCl_2$ 50 %ig 150 g NaCl

Technische Bemerkungen. Die Methode, welche beschrieben wurde, stammt von *Bernthsen* und *Ulrich,* der auch schon die Verwendung des Aluminiumthiosulfates empfahl. Der Zusatz von Braunstein oder Kupfervitriol ist allgemeiner Brauch. Man fabriziert nicht sehr große Mengen auf einmal, da rasches Aufwärmen wichtig ist. Im Großen wird der fertige Farbstoff meistens nur auf Rahmen oder Bockfiltern filtriert (s. Tafel VI) und nach dem Abtropfen in kleine Säcke gefüllt und zentrifugiert.

Das Methylenblau ist wegen seiner reinen Nuance und Billigkeit sehr geschätzt und wird viel auf tannierte Baumwolle gefärbt. Im Seidendruck wird das *zinkfreie Methylenblau* zur Erzeugung von Ätzartikeln verwendet. Man erhält das zinkfreie Produkt, wenn man das gewöhnliche Methylenblau in Wasser löst, darauf das

Zink mit Soda ausfällt und die leichtlösliche Methylenblaubase abfiltriert. Durch Zusatz von Salzsäure und Kochsalz fällt das metallfreie Methylenblau schön kristallisiert aus. Die Kristallisation dauert im Großen mehrere Tage und wird durch Kühlung mit Bleiröhren, in denen kaltes Wasser zirkuliert, befördert.

Ebenso wichtig wie das zinkfreie Salz ist das Nitroderivat, das *Methylengrün.* Die Nitrierung wird ganz analog jener des Tropäolins ausgeführt, und zwar kann man ohne weiteres das rohe Chlorzinkdoppelsalz nitrieren.

Roh-Blau ($^2/_{10}$ Mol.)

$50\ cm^3\ H_2O$

$20\ g\ HNO_3$

$5\ g\ NaNO_2$ ca. 93 %ig

Man teigt das feuchte rohe Methylenblau, so wie es oben erhalten wurde, mit 50 cm^3 Wasser und 20 g Salpetersäure von 60 % (40° Bé) an und gibt bei 25° 5 g Natriumnitrit in möglichst wenig Wasser zu. Darauf steigert man die Temperatur vorsichtig unter gutem Rühren auf 50°, wo man 2 Stunden beläßt.

200 g NaCl-Lösung

1 Liter H_2O

150 g NaCl

$50\ g\ ZnCl_2$ 50 %ig

Dann verdünnt man mit 200 g gesättigter Kochsalzlösung und filtriert nach 12 Stunden ab. Das Rohprodukt wird in einem Liter Wasser von höchstens 60° gelöst, abfiltriert und mit 150 g Kochsalz und 50 g 50 %iger Chlorzinklösung gefällt. Nach 12 Stunden filtriert man ab und trocknet bei 45°, bis das Methylengrün eben pulverisierbar ist. Es enthält dann noch ca. 20 % Wasser. Wenn man es ganz trocknet, geht die Farbstärke rapid zurück und ein Teil wird unlöslich. *Die Ausbeute aus der angegebenen Menge beträgt ca. 38 g konzentrierte Ware.*

Methylenblau und Methylengrün werden mit *Dextrin* abgeschwächt, da ein Zusatz von Salz die Löslichkeit zu sehr vermindert. Das Methylengrün dient in erster Linie in Verbindung mit Blauholz-Eisenbeize zum Schwarzfärben der Seide, aber auch auf Zinnphosphat-Charge wird es viel gebraucht. Die damit erzeugten Schwarzfärbungen sind die schönsten und echtesten Seidenschwarz.

Wenn man an Stelle des Dimethylanilins Diäthylanilin oder Dimethyl-o-Toluidin verwendet, so entstehen die reinen grünstichigen *Thiazinblau* (auch Thioninblau etc.), welche zur Erzeugung reinster Seidenblau dienen. Ihre Bedeutung geht aber durch die Konkurrenz echterer Alizarinfarben etwas zurück. Das unalkylierte Methylenblau, das Diamido-Phenazthioniumchlorid oder *Lauth'sches Violett,*

Tafel XV

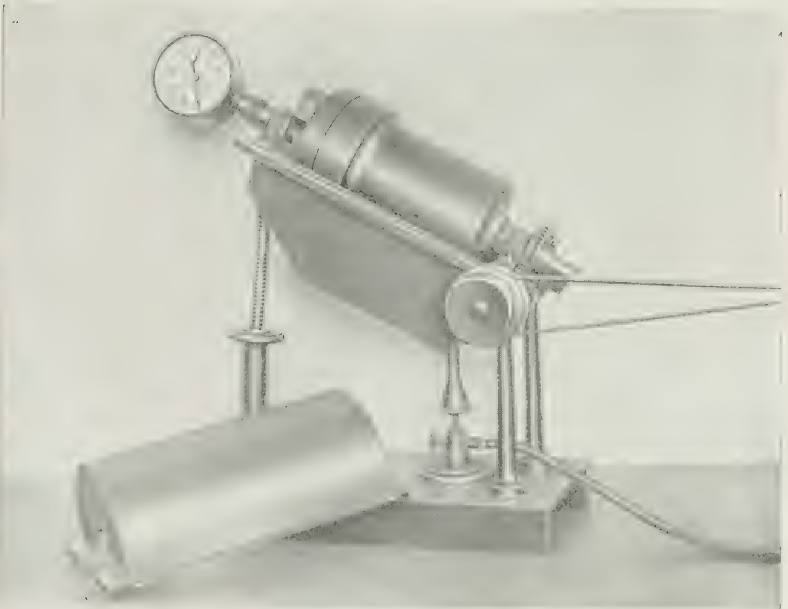


Abbildung 37

Drehautoklav aus Schmiedeeisen mit Schneckenantrieb.

Gewicht 11 kg; Inhalt 100 cm³; Arbeitsdruck 100 Atmosphären.

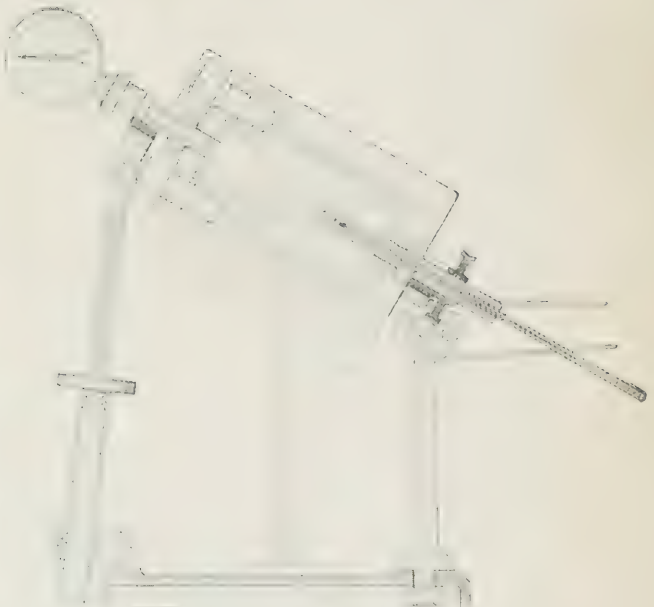


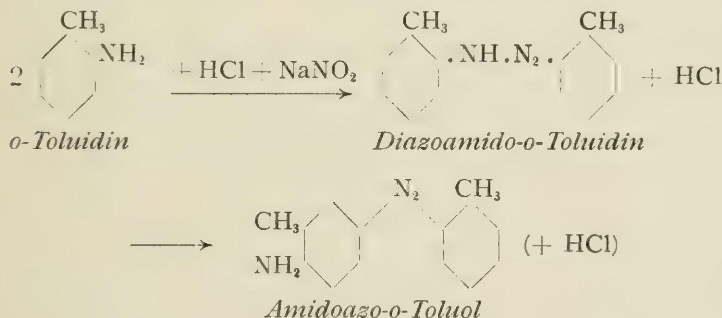
Abbildung 38

Schnitt durch den Drehautoklaven.

wird in beschränktem Maße für reine Violettöne gebraucht. Man stellt es noch heute nach der alten Methode dar, welche in gemeinsamer Oxydation von Anilin, p-Phenylendiamin und Schwefelwasserstoff mit Eisenchlorid besteht

Safranin aus o-Toluidin und Anilin*.

Die Bildungsweise der Azine und jene des Safranins im besonderen schließt sich sehr enge an jene der Thiazine an (s. Seite 220). Von den vielen Methoden der wissenschaftlichen Literatur kommt nur die in Betracht**, bei der, genau wie beim Methylenblau, ein Paradiamin mit einem Monoamin zum Indamin «zusammenoxydiert» wird, worauf der Ringschluß zum eigentlichen Azinfarbstoff erfolgt. Beim Methylenblau schließt ein Schwefelatom, herrührend aus der Thiosulfosäure, den Thiazinring, beim Safranin tritt an dessen Stelle ein aromatisches Monoamin, meistens Anilin. Der Chemismus wird durch die folgenden Formelbilder erläutert:



Statt nun das reine Amidoazotoluol zu isolieren, kann man den entstandenen Azokörper ohne weiteres reduzieren. Dabei entsteht ein Molekül p-Diamin, neben zwei Molekülen

* Siehe für genauere technische Details: *J. Walther*, «Aus der Praxis der Anilinfarbenfabrikation», S. 21 ff., 291 ff.

** Anthrachinonazine sowie einige Farbstoffe von kleinerer Bedeutung ausgenommen!

Monoamin*. Viele Chemiker ziehen es aber vor, das reine Amidoazo-o-Toluol vorerst abzuscheiden, dieses zu reduzieren und das Gemisch von p-Diamin mit dem Monamin zum Indamin zu oxydieren. Formulierung der Indaminbildung:

N_2 CH_3

CH_3 NH_2 $+ H_4 \longrightarrow$ CH_3 NH_2 NH_2 $+$ CH_3 NH_2 $+ O_2 \longrightarrow$

[N, CH_3 NH_2, CH_3 NH_2] Cl $+$ Anilin $\longrightarrow$

o-Tolyl-Indamin

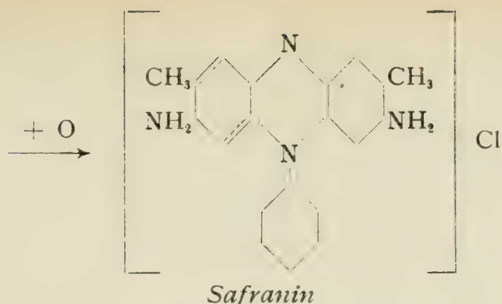
Dieses Indamin gibt z. B. mit Schwefelwasserstoff zusammenoxydiert (mit $FeCl_3$) das Homologe des auf Seite 224 erwähnten Lauth'schen Violetts. Als sogenannt chinoides Indamin ist es auch befähigt, ähnlich wie z. B. Benzochinon, sich mit allen möglichen Verbindungen zu kondensieren. Mit Anilin entsteht unter dem oxydierenden Einfluß von Chromsäure oder regeneriertem Manganschlamm (s. S. 190) zuerst ein Kondensationsprodukt, das unter dem Einfluß von mehr Oxydationsmittel zu dem Azin oxydiert wird:

$\longrightarrow$ [H N, CH_3 NH_2, CH_3 NH_2, NH] $+ O \longrightarrow$ [N, CH_3 NH_2, CH_3 NH_2, NH] Cl

primäres Additionsprodukt *o-Phenyl-Amido-o-Tolyl-Indamin*

---

* Man nimmt im Betriebe aus praktischen Gründen so viel Anilin, daß gerade 1 Mol. Anilin und 1 Mol. o-Toluidin vorhanden ist.



Safranin

Zu Anfang der Safraninfabrikation verwendete man als ausgezeichnetes Oxydationsmittel regenerierten Braunstein, herrührend aus der *Weldon*'schen Chlorfabrikation. Später ging man, als der *Weldon*'sche Manganschlamm vom Markte verschwand, zur Chromsäure über, um dann, als durch die Saccharinfabrikation wieder große Mengen an Manganschlamm erhältlich waren, wieder zu diesem zurückzugreifen. Es zeigte sich aber, daß der Weldonschlamm durch den Manganschlamm der Saccharinfabrikation nicht ganz ersetzt werden kann, so daß die Frage heute nicht ganz erledigt ist. Da gleichzeitig der Verbrauch an Safranin zurückging, hat diese Frage an Bedeutung verloren (siehe auch technische Bemerkungen).

Gemisch von Amidoazotoluol mit Anilin.

54 g o-Toluidin (1/2 Mol.) werden mit 24 g Anilin gemischt und mit 35 g HCl von 30 % versetzt. Unter stetem mechanischem Rühren versetzt man unter äußerer Kühlung auf 15° tropfenweise innert 2 Stunden mit einer konzentrierten Auflösung von 22 g 100 %igem Natriumnitrit, erwärmt dann die Mischung innert einer Stunde vorsichtig auf 35° und läßt bei 30° mindestens 10 Stunden stehen. Darauf gibt man 60 cm^3 Wasser hinzu und schüttet von der Salzlösung ab, die noch ganz wenig Nitrit enthält.

54 g o-Toluidin
24 g Anilin
35 g HCl 30 %ig
22 g $NaNO_2$ 100 %ig

Das ölige Gemisch von Anilin und Amidoazotoluidin wird nun mit 180 g 30 %iger Salzsäure und gleich viel

180 g HCl 30 %ig

ca. 100 g Fe

Wasser versetzt, worauf man langsam 100 g Eisenpulver einstreut. Die Temperatur soll unter 25 ^{0} bleiben.

Man hält nun so lange auf dieser Temperatur, bis eine kleine Probe, die mit wenig Äther extrahiert wird, das Extraktionsmittel gar nicht mehr färbt. Sollte dies nicht in einer Stunde der Fall sein, dann gibt man noch etwas Eisen zu. Die vollkommen reduzierte Lösung wird nun filtriert und auf 600 cm^3 gestellt. Diese Mischung, enthaltend je ca. ein Molekül Anilin, o-Toluidin und p-Diamin (Gemisch von Phenylen- und o-Toluylen-p-Diamin) wird nun mit 110 g feinpulverisierter Kreide versetzt, und, wenn die Kohlensäureentwickelung beendet ist, mit Wasser und Eis auf 1 Liter gestellt. Die Temperatur betrage höchstens 0 ^{0}. Darauf versetzt man unter gutem Rühren innert 5 Minuten mit einer Auflösung von 100 g Natriumbichromat in 400 cm^3 eiskaltem Wasser, worauf man 12 Stunden ruhig weiter rührt. Es ist gut, über Nacht stehen zu lassen, worauf man durch Einblasen von Dampf oder in einer Porzellanschale eine halbe Stunde zum lebhaften Kochen erhitzt. Darauf filtriert man durch eine große Nutsche in einen vorgewärmten Stutzen und wäscht den voluminösen Rückstand mit einem halben Liter kochendem Wasser aus. Das klare Filtrat wird mit ca. 450 g Kochsalz portionenweise gefällt und nach dem Erkalten das rohe Safranin abfiltriert. Der Farbstoff ist noch mit verschiedenen Nebenprodukten verunreinigt, welche entfernt werden müssen. Zu diesem Zwecke löst man den Filterkuchen in einem Liter kochendem Wasser und gibt vorsichtig so lange eine Lösung von 2 g Natriumbichromat in 50 cm^3 50 $^0/_0$iger Schwefelsäure zu, bis eine abfiltrierte Probe eben so rein erscheint wie Safranin-Blaustich. Darauf filtriert man die ganze Flüssigkeit, versetzt mit ca. 15 g kalzinierter Soda (Lakmus soll eben von der ausgesalzenen Flüssigkeit gebläut werden) und fällt mit 15 $^0/_0$ Kochsalz aus. Der Farbstoff wird filtriert, gepreßt und *wiegt nach dem Trocknen ca. 40 g.*

110 g $CaCO_3$

100 g $Na_2Cr_2O_7$

450 g NaCl

ca. 1,3 g $Na_2Cr_2O_7$ in 40 cm^3 H_2SO_4 50 $^0/_0$ig

Man kann das Produkt noch weiter reinigen, wenn man es aus Wasser und Alkohol umkristallisiert. Dabei ist es günstig, den feuchten Preßkuchen mit dem Eigengewichte an Sprit zu verrühren, worauf man kochend löst und wenn nötig noch etwas Wasser zugibt. *Die Ausbeute an kristallisiertem Safranin beträgt ca. 25 g.*

Technische Bemerkungen. Die Bedeutung der Safranine ist in den letzten Jahren zurückgegangen und zudem der Preis so gesunken, daß diese Fabrikation von den meisten Fabriken verlassen wurde. Die Reduktion wurde auch mit Zinn und Salzsäure ausgeführt, wobei das Zinn immer wieder mit Zinkstaub regeneriert wurde. Bei dem alten Verfahren wurde, wie oben erwähnt, mit regeneriertem Braunstein (zusammen mit Oxalsäure) oxydiert. Die Reinigung des Farbstoffes wurde mit Schwefelnatrium vollzogen.

Das Chromoxyd, das noch mit großen Mengen an Eisenoxyd gemischt ist, kann bei der Safraninfabrikation nicht wie bei der Fabrikation des Anthrachinones, oder bei den Säurevioletts, ohne weiteres in Chromisalz für Gerbereizwecke verwandelt werden. Daher ist man gezwungen, den getrockneten Filterpressenrückstand mit Salpeter und Soda immer wieder zu Calziumnatriumbichromat zu regerieren. Diese Operation erfolgt entweder in flachen gußeisernen Röstpfannen, oder besser in den bekannten mechanischen rotierenden Oxydationsapparaten, die an anderen Orten genau beschrieben sind (siehe z. B. *L. Wickop,* Die Herstellung der Alkalibichromate).

Die Safranine werden noch heute in ziemlichen Mengen für tannierte Baumwolle gebraucht, aber auch für Papier haben sie eine gewisse Bedeutung erlangt, wo sie wegen der reinen Nuance und der großen Billigkeit verwendet werden.

Aus Gemischen mit mehr oder weniger Anilin fabriziert man gelbstichigere Marken. Verwendet man an Stelle des p-Diamidotoluols das p-Amidodimethylanilin (s. Methylenblau), dann entstehen die blaustichigen *Clematine,* die einst in bedeutenden Mengen verbraucht wurden. Da die Safranine mindestens eine freie Amidogruppe besitzen, kann man sie diazotieren und mit allen möglichen Phenolen und Aminen kuppeln. Es entstehen so die wichtigen *Indoine,* die stark basische Farbstoffe darstellen und für Baumwolle und Seide unter verschiedenen Namen gebraucht werden (Indoin, Janusschwarz etc.).

Es ist hier der Ort, noch eine Bemerkung allgemeiner Art über das Farbstoffgebiet zu machen, da sich gerade die Fabrikationsverhältnisse und -Bedingungen bei den Safraninen und seinen Verwandten im Laufe der Zeit stark verschoben haben. Ich habe einleitend erwähnt, daß die Wahl des Oxydationsmittels beim Safranin in unfreiwilliger Weise geändert wurde. Mit dem Verschwinden der Leblanc-Soda verschwand auch das geeignetste Oxydationsmittel für das Safranin. Derartige mehr oder weniger freiwillige Änderungen vollziehen sich in der Chemie der organischen künstlichen Farbstoffe sozusagen fortlaufend unter unsern Augen, und es ist für eine Farbenfabrik daher wichtig, für ein Produkt immer eine nicht versagende Bezugsquelle zu haben, und anderseits für alle Nebenprodukte genügenden Absatz zu finden.

Ich will einige typische Beispiele nennen, damit sich der angehende Farbenchemiker ein Bild von dieser wichtigen Frage machen kann. Wir haben im Verlaufe der kurzen Ausführungen in diesem Buche verschiedene Produkte kennen gelernt, deren Verfahren uns immer mehr als ein Hauptreaktionsprodukt ergibt. Ich will dabei gar nicht an die anorganischen Nebenprodukte, wie schweflige Säure, Glaubersalz oder Thiosulfat denken, sondern nur jene Substanzen im Auge behalten, die wir als eigentliche Zwischenprodukte der Farbenindustrie zu betrachten gewohnt sind.

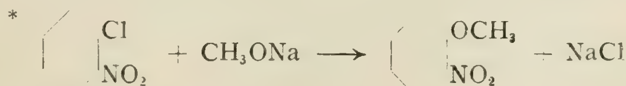
Man erhält z. B. bei der Fabrikation der Clevesäuren und der Naphtylaminsulfosäuren 1.8 und 1.5 immer ein ziemlich konstantes Verhältnis der verschiedenen Isomeren, die unbedingt verwertet werden müssen. Nur in ganz seltenen Fällen ist man gezwungen, eines der Reaktionsprodukte auf die Seite zu stellen, um zuzuwarten, bis sich eine lohnende Verwertung zeigt. Bei den eben erwähnten Säuren liegt die Sache sehr einfach, da man daraus, falls die Eine sich anhäufen sollte, billige Azofarben mit β-Naphtol erzeugt, die man entweder als solche oder dann in Schwarzmischungen ohne Verlust verkaufen kann. Nicht so einfach liegen die

Dinge beim o- und p-Toluidin. Als das Safranin in großen Mengen verbraucht wurde, häufte sich das p-Toluidin derartig an, daß die Erfindung des Dehydrothio-p-Toluidins als eine große Erleichterung empfunden wurde. Mit dem Rückgange des Safraninverbrauches entstanden so große Vorräte an o-Toluidin, daß man von den Anilinölfabriken nur dann billiges p-Toluidin erhielt, wenn man gleichzeitig eine bestimmte Menge an o-Toluidin bezog, dessen Preis zeitweise unter 50 Rappen sank. Ebenso fiel der Preis des m-Toluidins wegen Nichtgebrauch unter 1 Franken. Dann war eine Zeitlang die Toluidinfrage bedeutungslos, weil man aus dem o-Nitrotoluol das Trinitrotoluol erzeugte, das in großen Mengen als Granatfüllung verwendet wurde.

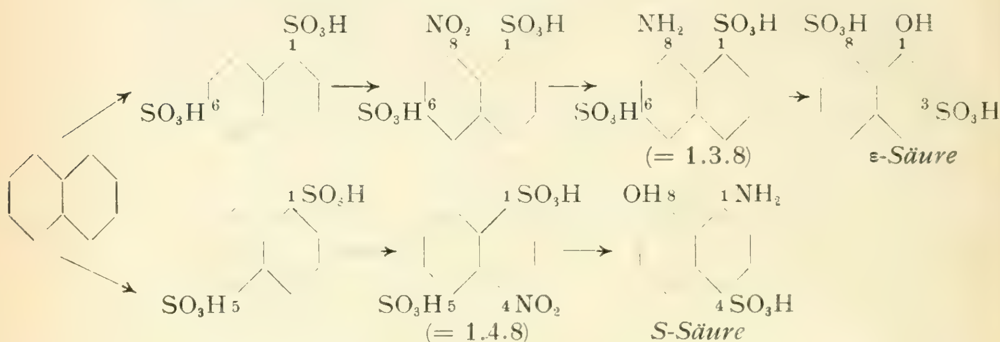
Auch beim o- und p-Nitrochlorbenzol liegt der Fall ganz ähnlich. Eine Zeitlang überwog die Nachfrage nach p-Nitrochlorbenzol jene des Orthoproduktes um ein Bedeutendes. Dann verschlang das Schwefelschwarz T derartige Quantitäten an Dinitrochlorbenzol, daß jede Menge an Mononitroprodukt glatt verbraucht wurde. Mit der zunehmenden Konkurrenz in Schwefelschwarz T wurde die Frage wieder akut, große Mengen an ortho-Nitrochlorbenzol entstanden, bis die Darstellung des o-Nitroanisoles* zwecks Fabrikation des o-Dianisidins einen so großen Bedarf an dem Orthoprodukt bedang, daß man wieder nicht wußte, was mit dem Paraprodukte anzufangen. Vielleicht bietet die auf S. 91 genannte Fabrikation des p-Nitranilins einen neuen Ausweg aus dem Dilemma.

Ähnliche Fälle bieten die gleichzeitige Entstehung von R-Salz neben G-Salz, ferner die Bildung von Ortho- neben Para-Nitrophenol u. a. m. In vielen Fällen ist es möglich, durch eine andere Fabrikationsmethode ein Produkt zu unterdrücken. Ich erinnere an die beiden Methoden der Fabrikation des Amido-G-Salzes (Seite 45 und 46). Auch kann man z. B.

---

* 

die Amidonaphtolsulfosäure 1.8.4 entweder über die Naphtylaminsulfosäure 1.8 gewinnen (Seite 39, III) oder auch man geht vom Naphtalin aus, welches in die Disulfosäure verwandelt und nitriert wird. Formulierung:

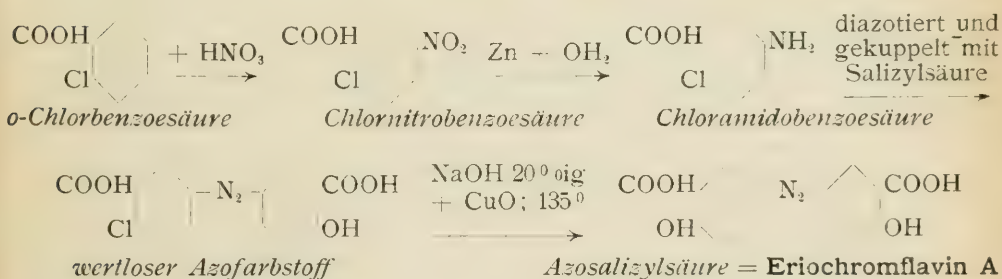


Daneben entsteht noch eine gewisse Menge an β-Nitrosäure, welche durch Reduktion die *Naphtylamindisulfosäure 2.4.8* ergibt.

Aber auch andere Substanzen können im Laufe der Zeit in solchen Mengen entstehen, daß die Verwendung der immer wachsenden Abfallhaufen zur Notwendigkeit wird, denn nur in sehr seltenen Fällen entschließt man sich, das Nebenprodukt einfach zu verbrennen. Einen interessanten Fall dieser Art bietet die elegante Verwertung der o-Chlorbenzoesäure durch *C. Mettler,* welche in ziemlicher Menge als Nebenprodukt bei der Fabrikation des o-Chlorbenzaldehydes erhalten wird. Die harzigen Massen der rohen o-Chlorbenzoesäure bildeten zuletzt einen ganzen Berg, so daß schätzungsweise 30 000 kg reine o-Chlorbenzoesäure unbenützt jahrelang liegen blieb. Versuche, die o-Chlorbenzoesäure mit Ammoniak und wenig Kupfer oder Cuprisalz, nach dem Vorschlage von *Ullmann,* in Anthranilsäure überzuführen, zeigten, daß die wohlbekannte Methode der B.A.S.F. eine viel billigere und reinere Anthranilsäure lieferte (aus Phtalsäure über Phtalimid und Oxydation nach A. W. Hoffmann mit der genau berechneten Menge Natriumhypochlorit).

Der Vorschlag von *C. Mettler* geht dahin, aus der o-Chlorbenzoesäure auf einem Umwege die bis dahin unbekannte *Azosalizylsäure* zu gewinnen, von welcher man schon vorher durch Versuche von *L. Oswald* wußte, daß sie bemerkenswerte färberische Eigenschaften besaß.

Der interessante Weg verläuft nach folgendem Schema: Man stellt aus der o-Chlorbenzoesäure durch Nitrierung die Nitrochlorbenzoesäure dar. Diese reduziert man mit Zinkstaub in neutraler Lösung zur Chloramidobenzoesäure. Diese wird diazotiert und mit Salizylsäure gekuppelt, und aus dem wertlosen Azofarbstoff mit Natronlauge und wenig Kupferoxyd bei 135 ⁰ das Chlor eliminiert. Dadurch erhält man die *Azosalizylsäure*, deren Chromlack sich durch außerordentliche Stärke, neben großer Licht-, Walk- und Pottingechtheit auszeichnet. Dieser Farbstoff egalisiert auch ausgezeichnet und ist dadurch eine sehr willkommene Ergänzung der Musterkarte geworden. Die untenstehenden Formeln erläutern das Gesagte.



Es ist nicht möglich, diese Verbindung durch Kuppeln von Amidosalizylsäure mit Salizylsäure zu gewinnen, da die Amidosalizylsäure sich nur zum verschwindenden Teile mit Salizylsäure kombinieren läßt (*L. Oswald*, s. oben).

Diese wenigen, aber charakteristischen Beispiele mögen genügen, um zu zeigen, daß bei vielen Farbstoffen je nach der Nachfrage neue Probleme auftauchen können, die unter Umständen jahrelang der Lösung harren.

10. Zusammenstellung der wichtigsten Methoden

Sulfurierungsmethoden.

1. Man läßt konzentrierte Schwefelsäure auf eine aromatische Substanz einwirken.
2. Man läßt SO_3-haltige Schwefelsäure (Oleum) auf eine aromatische Substanz einwirken.
3. Man erhitzt das saure Sulfat einer Amidoverbindung auf höhere Temperatur (Backprozeß).
4. Man sulfuriert mit Chlorsulfonsäure.
5. Man verwandelt eine Nitrosoverbindung in die Hydroxylaminosulfosäure und diese wiederum in die Amidooxysulfosäure.
6. Man ersetzt ein leicht bewegliches Chloratom in einer aromatischen Substanz mit Sulfit durch die Sulfogruppe.

Nitrierungsmethoden.

1. Man nitriert direkt mit konzentrierter Salpetersäure.
2. Man sulfuriert zuerst den zu nitrierenden Körper und verdrängt durch energische Einwirkung von Salpetersäure, häufig unter Mitwirkung von Schwefelsäure, die Sulfogruppe durch NO_2.
3. Man nitrosiert ein Amin und oxydiert mit verdünnter Salpetersäure zum Nitramin, welches sich in den Nitrokörper umlagert.
4. Man erhitzt ein Diazoniumnitrat mit verdünnter Salpetersäure.

Reduktionsmethoden.

1. Man reduziert mit Eisen und Wasser, in Gegenwart von viel, wenig oder gar keiner Säure; auch mit Natronlauge.
2. Man reduziert mit Schwefelwasserstoff und dessen neutralen und sauren Salzen.
3. Man reduziert mit schwefliger Säure.
4. Man reduziert mit Zink, Zinkstaub oder Zinn.
5. Man reduziert mit naszierendem elektrolytischem Wasserstoff.
6. Man reduziert (selten) mit $Fe(OH)_2$.
7. Man reduziert mit Hydrosulfit (Anthrachinonreihe).

Oxydationsmethoden.

1. Man oxydiert mit Luftsauerstoff.
2. Man oxydiert mit Chromsäure.
3. Man oxydiert mit MnO_2 oder Manganschlamm (Mn_3O_4).
4. Man oxydiert mit Natriumhypochlorit in alkalischer Lösung.
5. Man oxydiert mit Salpetersäure und salpetriger Säure.
6. Man oxydiert indirekt durch Chlorieren und nachträgliches Behandeln der Chloride mit Wasser.
7. Man oxydiert mit Bleisuperoxyd (PbO_2).
8. Man oxydiert mit Nitrosylschwefelsäure (Aurine, *Sandmeyer*).
9. Man oxydiert mit salzsaurem Eisenchlorid (Helvetiablau, Bildung von Sulfonen aus Sulfinsäuren und p-Diaminen).
10. Man oxydiert mit Bichromat - Ferrosalz (Safranin, auch Methylenblau etc.).
11. Man oxydiert mit einem Überschuß einer zu kondensierenden Komponente (Nitrosodimethylanilin bei der Oxazinbildung).

Alkalischmelzen.

1. Man schmilzt offen mit Ätznatron, Ätzkali oder Gemischen der beiden.
2. Man schmilzt mit Natriumamid, allein, oder mit Ätznatronätzkali (Indigo).
3. Man schmilzt mit wässerigem Alkali unter Druck.
4. Man schmilzt unter Zusatz eines Oxydationsmittels (Alizarin, Indanthren).
5. Man schmilzt mit CaO (welches in der Anthrachinonreihe den Eintritt weiterer Hydroxylgruppen verhindert).

Arten der Kuppelung.

1. Man kuppelt mit Soda.
2. Man kuppelt mit Ätznatron.
3. Man kuppelt mit Soda und gibt nachträglich Ätznatron oder Ammoniak zu.
4. Man kuppelt mit CaO oder MgO, besonders bei Nitroamidokörpern (*Sandmeyer*).
5. Man kuppelt mit essigsaurem Natron als säurebindendes Mittel (das Azetat kann meistens durch Formiat ersetzt werden, das aber neutralisiert werden sollte).
6. Man kuppelt mineralsauer, ohne die Säure abzustumpfen, oder man stumpft die Mineralsäure vorsichtig mit Soda oder Azetat ab.
7. Sehr leicht oxydierbare Substanzen kuppelt man unter Petroleum (1.5-Dioxynaphtalin).

III.
Technische Angaben

11. Über die Vacuumdestillation im Laboratorium und im Betriebe

---

Die Destillation unter vermindertem Druck, einfach Vacuumdestillation genannt, gehört zu den wichtigsten Operationen der Farbentechnik. Man destilliert gewisse Produkte unter vermindertem Drucke, weil sie sich bei dem Siedepunkte unter gewöhnlichem Atmosphärendruck zersetzen, aber auch, weil die Vacuumdestillation andere Vorteile bietet. Durch die niedrigere Siedetemperatur sind die Strahlungsverluste geringer, ferner kann man häufig, statt mit Feuer, mit Dampf heizen, so daß die Apparatur irgendwo im Betriebslokal aufgestellt werden kann und eine Feuersgefahr ausgeschlossen ist. Dazu kommt noch eine sehr wichtige Tatsache, die allein schon genügen würde, viele Substanzen unter vermindertem Drucke zu verarbeiten, nämlich die leichtere Trennung von Gemischen, die aus Körpern bestehen, die nahe beieinanderliegende Siedepunkte haben. So ist man nur durch die Destillation im Vacuum befähigt, die drei isomeren Nitrotoluole befriedigend zu trennen, und auch die Alkylbenzylaniline lassen sich nur im Vacuum glatt in die einzelnen Bestandteile zerlegen.

Während die Fraktionieraufsätze des Laboratoriums aus altbekannten Konstruktionen bestehen, hat sich in der Technik mit der Zeit eine neue und komplizierte Apparatur ausgebildet. Die alten Kolonnen, bei denen die aufströmenden Gase eine entgegenströmende Flüssigkeit durchbrechen mußten, wodurch sie gewaschen, *dephlegmiert,* wurden, sind auf dem Aussterbeetat und werden immer mehr durch moderne

und leistungsfähigere Kolonnen ersetzt. Das Prinzip, welches diesen Kolonnen zugrunde liegt, ist folgendes. Die Dämpfe sollen einen möglichst großen Weg in der herunterströmenden Flüssigkeit zurücklegen, aber einen kleinen Widerstand antreffen. Ferner soll die herunterfließende Flüssigkeit fein verteilt sein, damit die Oberfläche, an welcher der Austausch der verschieden hoch siedenden Substanzen stattfindet, groß sei. Man unterscheidet heute zwei wichtige Konstruktionen. Erstens die Kolonne von *Kubierschky*, durch welche die Gase im Zickzack geführt werden und dabei durch einen richtigen Regen der entgegenströmenden Flüssigkeit wandern. Die Tafel IX zeigt im Schnitt zwei Ausführungsformen dieser außerordentlich leistungsfähigen Apparatur. Sie dient nicht nur zur fraktionierten Destillation, sondern auch zum Herauswaschen von Ammoniak aus dem Gaswasser, zur Gewinnung von Brom aus der Staßfurter Endlauge und für viele andere Zwecke. Wenn man sie für die Destillation verwendet, verschließt man die obere Einflußöffnung und kühlt den obern Teil der Kolonne durch Berieselung, während der Rest ($^9/_{10}$—$^{19}/_{20}$) isoliert wird.

Die andere Konstruktion stammt von *F. Raschig* und besteht einfach aus einer Turmfüllung von kleinen Zylindern, welche ebenso hoch als breit sind. Füllt man derartige Zylinder in einen Turm, so legen sie sich regellos, wie die Zeichnung auf Tafel IX andeutet, in die Kolonne, wodurch die Oberfläche, welche Gase und Flüssigkeit bestreichen müssen, sehr groß wird.

Das Vacuum erzeugt man durch Stiefelpumpen, die gestatten, auf ca. 50 mm Druck Quecksilbersäule zu kommen. Niedrigere Drucke, bis ca. 8 mm, bekommt man durch Hintereinanderschalten von zwei Pumpen. Aber auch hier vollzieht sich ein Wandel. In den letzten Jahren braucht man in steigendem Maße moderne Rotationspumpen, wie z. B. die ausgezeichnete Pumpe der Schweiz. Lokomotiv- und Maschinenfabrik in Winterthur, deren Kompressor und Vacuumpumpe



Abbildung 40
Vacuumtrockenschrank
System Passburg
für Farbstoffe





Abb. 41. Rotationskompressor und Vacuumpumpe der Schweiz. Lokomotiv- u. Maschinenfabrik Winterthur (1:10).

(System Witte) auf Tafel XVI gezeigt wird. Die Wirkungsweise ergibt sich aus der schematischen Skizze. Die beweglichen Schieber schließen ein bestimmtes Volumen Luft ein und drängen es gegen die Auspufföffnung, wodurch es komprimiert wird. Die Maschine ist doppelwirkend, kann also als Kompressor oder als Vacuumpumpe verwendet werden. Man erzielt damit 4 Atmosphären Überdruck und ca. 12 mm Vacuum. Der Apparat muß gekühlt werden, wie auch aus der Zeichnung hervorgeht. Man kuppelt ihn direkt auf den Drehstrommotor, welcher 1500—2500 Touren pro Minute macht, und der Verlust durch die Kraftübertragung ist minimal. Auch hier werden oft zwei Rotationspumpen hintereinander geschaltet.

Wenn es sich darum handelt, flüssige Substanzen im Vacuum zu destillieren, so verwendet man einfache Kessel von oft sehr großen Dimensionen. So destilliert man z. B. im Vacuum bis 20000 kg Anilin in Kesseln mit vielen Dampfschlangen. Nicht so große Mengen kann man destillieren, wenn es sich um β-Naphtol oder ähnliches handelt. Zwar destilliert man auch hier 2000 kg und darüber, wobei man aber eine andere Apparatur verwenden muß. Die hohe Destillationstemperatur des β-Naphtols gestattet es nicht, mit Dampf zu heizen, obschon auch hier Versuche mit Frederkingapparaten vielversprechend sind. Man heizt mit Feuer, und zwar ist die Gasfeuerung wegen ihrer leichten Regulierbarkeit allen andern überlegen. Sehr oft arbeitet man ohne Ölbad, riskiert dann aber, daß das zurückbleibende Pech verbrennt, sich nur schwierig aus dem Kessel entfernen läßt und wertlos wird*. Es ist im Großen unnötig, während der Vacuumdestillation Luft einzuleiten, da keinerlei Stoßen eintritt. Dagegen muß die ganze Apparatur gut isoliert werden

---

* Naphtolpech ist ein großes Handelsprodukt. Es ist eine schwarze, glasglänzende, spröde Masse, die als Isolationsmaterial für Verbindungsmuffen von Elektrizitätskabeln dient.

und alle Röhren, in welchen Verstopfungen eintreten können, leicht zugänglich und heizbar sein. Der Rezipient ist durch den Doppelmantel heiz- und kühlbar. Durch ein Steigrohr drückt man nach beendeter Destillation die flüssige Masse aus dem Kessel in verschlossene Formen, damit man durch die ausgestoßenen Dämpfe nicht belästigt wird. Zwischen Pumpe und Rezipienten schaltet man einen großen Windkessel, der Wasser und auch Sublimat aufnimmt. Besonders beim β-Naphtol gehen größere Mengen an feinem Schnee über, die die Pumpe verschmieren würden.

Bei großen Apparaturen benützt man verschiedene Thermometer. Eines geht bis auf den Boden des Destillationskessels und erlaubt, die Temperatur des rohen Gemisches zu beobachten. Man erkennt daran, ob die Destillation bald beginne und ob sie beendet ist. Wenn nämlich die Temperaturdifferenz zwischen dem übergehenden Dampfe und dem Rückstand im Kessel über 50 ^{0} beträgt, ist es Zeit, abzubrechen, da man sonst das Pech verbrennt.

Die Zeichnung auf Tafel X stellt eine Apparatur für die Destillation von β-Naphtol dar. Sie besitzt Gasheizung (3 Gasleitungskränze) und ist für ca. 1000 kg berechnet. Eine solche Destillation dauert ca. 4 Stunden. Das Pech macht rund 5 $^0/_0$ des Rohnaphtoles aus. Man läßt das Naphtol in zuckerhutähnlichen Formen erstarren und schleudert es, nachdem es vorher gebrochen wurde.

Für Flüssigkeiten verwendet man Schlangenkühler oder auch gerade Röhrenkühler, welche ein Röhrenbündel von 20—30 Stücken enthalten. Man kann derartige Kühler auch heizen, so daß man auch Diphenylamin oder andere leichtschmelzende Produkte damit verarbeiten kann, wenn man es nicht vorzieht, sie mit Wasserdampf zu destillieren (s. S. 125).

Häufig bringt man auch an dem absteigenden Teil des Kühlers ein Schauglas an, durch welches man den Flüssigkeitsstrahl genau beobachten kann.

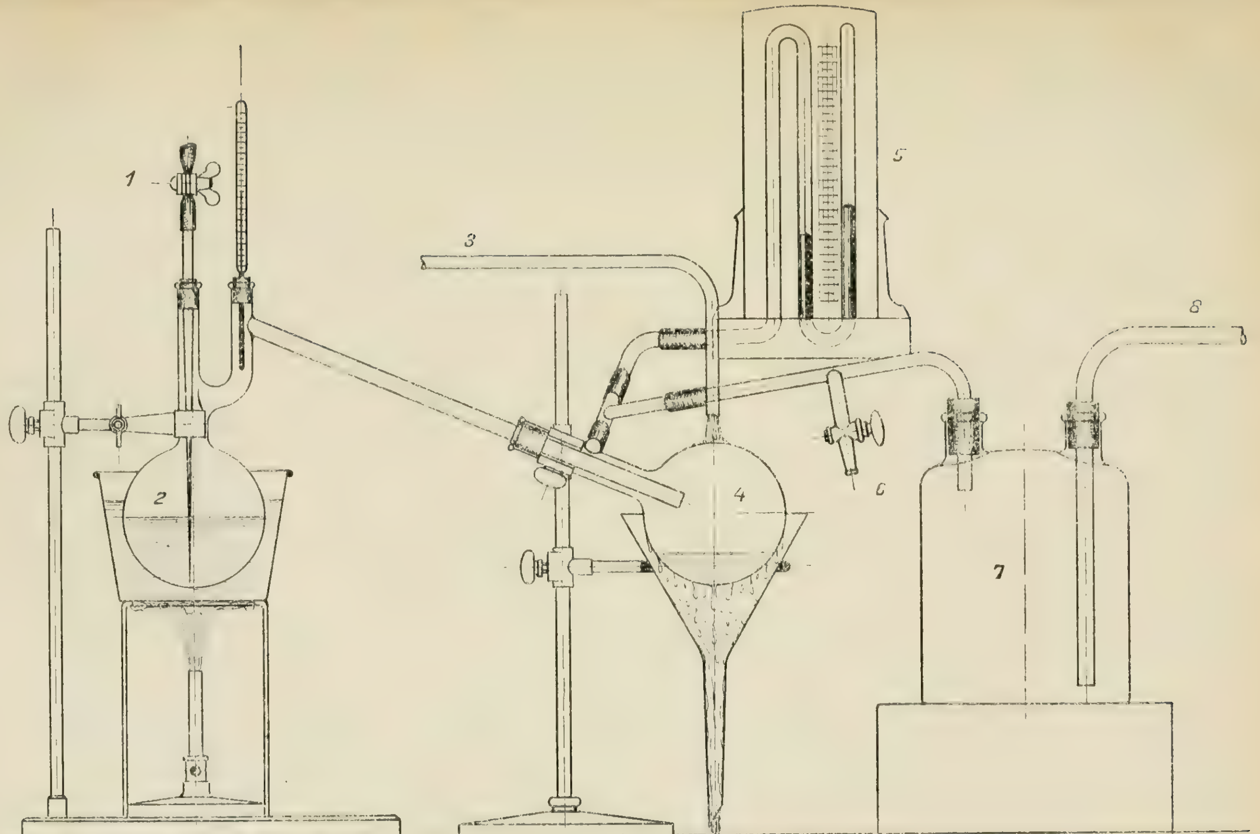


Abbildung 27

Schematische Darstellung der Vacuumdestillation im Laboratorium.

1 Schraubenquetschhahn der Kapillare, 2 Kapillare und Anschützkolben, 3 Wasserkühlung, 4 Rezipient, 5 Manometer, 6 Sicherheitshahn, 7 Sicherheitsgefäß, 8 Zur Vacuumpumpe.

Im Laboratorium bewährt sich die auf Abb. 27 skizzierte Anordnung sehr gut. Der Destillationskolben aus gutem Glas besitzt einen doppelten Hals für die feine Kappillare und für das Thermometer. Durch diesen wird zugleich verhindert, daß Spritzer übergehen. Niemals heizt man direkt, sondern immer im Ölbad, dessen Temperatur 30—40 ^{0} höher ist als die Destillationstemperatur. Die Kapillare wird aus einem gewöhnlichen dünnen Glasrohr ausgezogen und soll leicht beweglich wie ein Seidenfaden sein. Sie soll den Boden des Kolbens gerade berühren und oben mit einem Kapillarschlauch und einer Schraubenzwinge verschlossen sein. Während der Destillation läßt man gerade so viel Luft in den Kolben, daß sie ruhig verläuft.

Als Rezipient verwende man keine komplizierten Gefässe, sondern einen Destillierkolben mit langem Hals. Sollen verschiedene Fraktionen aufgefangen werden, dann unterbricht man die Destillation und wechselt das Gefäß, was wenige Sekunden dauert. Die Kühlung ist aus der Skizze ersichtlich. Das Manometer wird nicht in den Kreis der Pumpe angeschlossen, sondern damit keine Flüssigkeit hineinkommt, an eine besondere Röhre. Wichtig ist ein sogenannter Sicherheitshahn, der sofort gestattet, ein wenig Luft einzulassen, wenn die Flüssigkeit im Destillationskolben heraufsteigen will. Dadurch kann jede Destillation in kurzer Zeit bewältigt werden. Die Pumpe soll durch ein großes Sicherheitsgefäß von der Destillationsapparatur getrennt sein. Ich empfehle auch, die Wasserstrahlpumpe an der Hauptleitung anzubringen, damit sie von Druckschwankungen unabhängig ist.

Ausführung der Destillation. Man erhitzt das Ölbad auf die richtige Temperatur und setzt die Pumpe in Bewegung. Anfangs geht meistens Wasser oder Lösungsmittel über, so daß man das Vacuum vermindern muß, was durch den Sicherheitshahn leicht möglich ist. Mit der Zeit tritt ruhiges Schmelzen ein und man reguliert die Kapillare, durch welche

ein lebhafter Strom kleinster Luftblasen strömen soll. Mit der Zeit beginnt die Destillation, welche bei Flüssigkeiten keine Schwierigkeiten bereitet, dagegen verstopft sich bei festwerdenden Substanzen, wie β-Naphtol, Naphtylamin etc., das Übergangsrohr leicht. Man erhitzt daher schon, bevor die Destillation beginnt, den Kolbenhals, damit die ersten Tropfen überhitzt werden. Unter Umständen muß man sogar die Stelle mit dem Korke mit der Bunsenflamme erhitzen, um den Durchgang des Destillates zu erzwingen. Bei gutem Glas besteht aber keine Gefahr des Zerspringens, *immerhin ist es ratsam, immer eine Schutzbrille zu tragen.* Die Destillation soll rasch von statten gehen. Man destilliert z. B. 200 g β-Naphtol in 15—20 Minuten, wobei man den Rezipienten leicht kühlt. Das Manometer schließt man von der Apparatur ab und prüft nur von Zeit zu Zeit, ob das Vacuum richtig ist. Oft versuchen Anfänger, ihre Apparate mit Paraffin, Kollodium und andern Substanzen zu verschmieren, um sie dicht zu erhalten, was aber als Unfug bezeichnet werden muß. Am einfachsten ist es, die guten Korke vorher mit heißem, hartem Paraffin vollständig zu tränken, worauf eine weitere Dichtung ganz unnötig ist. Nur bei Destillationen im Hochvacuum muß man Kautschukstopfen verwenden, oder besser zusammengeschmolzene Apparaturen gebrauchen.

Die destillierte Substanz schmilzt man durch Erwärmen über freier Flamme und gießt die Flüssigkeit in eine kleine Porzellanschale. Die erstarrte Masse ist rein und muß nicht mehr umkristallisiert werden.

---

12. Über die Konstruktion und Verwendung von Autoklaven

Autoklaven oder Druckgefässe werden überall da verwendet, wo die Temperatur über den Siedepunkt eines Stoffes gesteigert werden muß, oder wo sich beim Erhitzen Gase entwickeln, welche für die Reaktion wesentlich sind. In der Farbentechnik kommen in erster Linie wässerige Lösungen und Mischungen in Betracht, aber auch Alkohol und Chloralkyle spielen eine wichtige Rolle. Die Drucke steigen bis zu 60 Atmosphären und die Temperaturen gegen 300 ^{0}. Höher zu gehen, verbietet im allgemeinen die Apparatur.

Man verfertigt stehende und liegende Autoklaven mit oder ohne Rührwerk. Wenn die Mischung homogen ist, braucht man nicht zu rühren; wenn sich aber verschiedene Schichten bilden oder feste und flüssige Substanzen zusammen verarbeitet werden, ist ununterbrochenes Rühren unerläßlich. Als Typus einer Druckreaktion, bei welcher kein Rühren erforderlich ist, nenne ich die Fabrikation des Dimethylanilins; als Reaktionen, bei welchen immer gerührt wird, alle Alkalischmelzen.

Die Druckgefässe sind zylindrische Hohlkörper von 100—10000 l Inhalt mit Flansch, auf welchem der Deckel mit Schrauben und Schraubenmuttern befestigt wird. Ihr Boden ist der größeren Festigkeit wegen meist halbkugelförmig. Sie werden fast immer aus Eisen, und zwar aus Gußeisen oder Stahlguß, hergestellt. Der letztere bietet die größere Betriebssicherheit bei hohen Drucken (s. auch über Stahl und Eisen

bei den Konstruktionsmaterialien). Neben Gußeisen und Stahl verwendet man auch Blech. Druckgefässe aus Blech werden in Wandstärken bis zu 40 mm verfertigt. Sie werden entweder genietet oder dann autogen geschweißt. Die Abneigung vieler Farbenfabriken gegenüber geschweißten Autoklaven ist ganz unberechtigt und erklärt sich einfach dadurch, daß am Anfang die Technik des autogenen Schweißverfahrens nicht vollkommen war.

Den schwachen Punkt jedes Autoklaven bilden die Schraubenbolzen, die daher immer aus bestem, handgeschmiedetem Flußeisen verfertigt werden. Der Deckel besitzt aufgegossene Stutzen, wie die Abbildung 32 deutlich zeigt. Diese dienen zum Festschrauben der Armaturen und der Stopfbüchse des Rührers. Der Rührbock, welcher das Getriebe trägt, soll so hoch sein, daß die Verpackung der Stopfbüchse jederzeit leicht nachgesehen und erneuert werden kann. Die Stopfbüchse selbst, durch welche die Rührerwelle hindurchgeht, soll möglichst einfach konstruiert und mit Wasser gekühlt werden. Es werden auch hohle Stopfbüchsen gegossen, durch welche das Wasser zirkuliert. Ölzirkulationskühlung oder Labyrinthdichtungen, wie sie bei den Dampfturbinen mit Erfolg gebraucht werden, sind hier unnötig, da die Voraussetzungen ganz andere sind. Die Deckelstutzen tragen neben zwei Manometern und zwei Thermometern noch zwei Ablaßventile mit Stahlkegel. Man ist in den letzten Jahren, im Einverständnisse mit den Fachleuten, in gewissen Fällen von den Sicherheitsventilen abgekommen, weil diese nicht richtig funktionieren und Grund zu beständigem Ärger geben. Durch Verwendung von je zwei Thermometern und Manometern hat man ein genügendes Mittel, die Operation genau zu verfolgen. An großen Autoklaven bringt man am Deckel auch eine besondere Öffnung, das Fülloch (Mannloch) an, und nur dieses wird regelmäßig geöffnet. Die Dichtung des Deckels geschieht mit einem besonderen Dichtungsring, der in den Flansch des Autoklavenkörpers eingelassen wird.

Als Dichtungsmaterial verwendet man Kupfer, Blei, verbleites Eisen und Asbestpappe. Die Ringe müssen genau abgedreht sein und haben eine Breite von 20—30 mm und eine Dicke von 1—6 mm. Blei wird durch den Druck der Schrauben leicht herausgepreßt, widersteht aber Ammoniak sehr gut; Kupfer ist die ideale Dichtung, wird aber von Ammoniak angegriffen. Asbest kann bei niedrigen Drucken oft verwendet werden, hat aber den Nachteil, daß beim Öffnen des Autoklaven die Packung fast immer reißt. Man schraubt den Deckel in der Weise fest, daß man zuerst leicht übers Kreuz anzieht, dann im Kreise herum immer stärker, bis man zuletzt mit schweren Bleihämmern auf die langen Schlüssel schlägt. Es besteht dabei keinerlei Gefahr, daß die Bolzen abgerissen werden.

Man sollte einen Autoklaven nicht direkt mit der Substanz in Berührung bringen, da jede Schmelze die Wandung angreift, wodurch der Apparat mit der Zeit zu schwach wird und dann, wie der Ausdruck lautet, «heruntergesetzt» werden muß. Daher setzt man in das eigentliche Druckgefäß fast immer einen Einsatz ein, der mit Bleizinn festgegossen wird. Es geht nicht an, das Futter einfach in den Autoklaven zu stellen, da die Wärmeübertragung ungenügend ist, so daß die Wandung glühend werden kann. Zum Einsetzen befestigt man den Einsatz mit einem starken Querbalken unverrückbar in den Autoklaven und gießt durch einen Eisenblechtrichter das Metall hinein. Emaille und Blei schützt man durch Belegen der Innenseite des Einsatzes mit feuchten Tüchern, auch ist es möglich, den Einsatz mit Wasser zu füllen, dann muß man aber anheizen und das Wasser mit einer Schlange kühlen. Unterläßt man das Heizen, so kann es vorkommen, daß das Bleizinn gar nicht auf den Boden gelangt, sondern halbwegs erstarrt; kühlt man aber das innere Gefäß mit Wasser ohne Wasserschlange, dann kocht das Wasser vollkommen weg. Die ungenügende Wärmeübertragung wird aber nicht nur durch einen Luftzwischen-

raum bedingt, sie wird es in erhöhtem Maße durch Salzkrusten im Innern des Gefässes. Da wo sich Salze abscheiden, muß immer gerührt werden und der Rührer muß möglichst nahe an der Wandung vorbeigehen, um diese frei zu halten. Wenn sich aber große Mengen Salz abscheiden, dann nützt auch bestes Rühren nicht mehr. Es ist mir ein Fall bekannt, wo durch eine nur 4 cm dicke Salzkruste ein Autoklav rotglühend wurde, so daß er bei 240 ° Innentemperatur und einem Druck von 48 Atmosphären wie ein Glasballon aufgeblasen wurde, wodurch der Boden riß. Die ausströmenden Dämpfe kühlten den Stahl so weit ab, daß eine Gefahr nicht mehr vorhanden war. Es ist aber mit Sicherheit anzunehmen, daß Grauguß explodiert wäre*.

Aus den angegebenen Gründen ist es nötig, die Autoklaven, wenn immer möglich, in ein *Heizbad* zu setzen. Man verwendet als Heizflüssigkeit Öl oder Bleizinn. Auch wenn sich keine Krusten abscheiden, welche die Wärmeübertragung stören, treten bei höheren Temperaturen Phänomene auf, die die Verwendung eines Bleizinnbades erwünscht machen. Das Bleizinn, mit welchem der Einsatz eingegossen wird, wird, wenn der Autoklav direkt geheizt wird, immer flüssig und der Einsatz steigt in die Höhe. Er steht zuletzt an dem Deckel an und verhindert beim Abkühlen die Schrauben am Zusammenziehen. Dadurch entstehen mit der Zeit derartige Spannungen, daß jeder Autoklav undicht wird, und die Streckung der Schrauben bildet zudem eine große Gefahr. Aber nicht nur der Autoklav leidet bei unrichtiger Heizung, sondern auch die verarbeitete Substanz. Ich habe solche Fälle beim α-Naphtol und beim β-Naphtylamin eingehend besprochen.

Der Autoklav wird entweder durch das Fülloch beschickt und dieses sorgfältig verschlossen, oder, wenn möglich, saugt

---

* Eine derartige Schmelze ist z.B. jene für β-Naphtol, wo das Schmelzen ohne Metallbad mit Sicherheit jedes Druckgefäß ruiniert

man die Substanz durch Evakuieren durch den Abdrückstutzen ein, damit möglichst wenig Gelegenheit zum Undichtwerden gegeben wird. Wasser dehnt sich nun beim Erwärmen stark aus, nach Mendelejew von 0—250^0 um 20 % seines Volumens, weshalb man einen Autoklaven höchtens zu 80 % des Gesamtvolumens füllen darf. Wenn das Gefäß ganz voll ist, so entstehen so unmeßbar hohe Drucke, daß es zersprengt wird. Es ist daher angezeigt, über jedem Autoklaven eine Tafel anzubringen, auf welcher das Gesamtvolumen, der Maximaldruck, die Maximalfüllung und auch die Art des Einsatzes genau vermerkt wird.

Die Berechnung eines Druckgefässes ist Sache des Ingenieurs, welchem amtliche Normen als Grundlage zu dienen haben. Außerdem aber empfiehlt es sich, jeden Apparat von einer erstklassigen Maschinenfabrik nachrechnen zu lassen, worauf die amtliche Stelle um Genehmigung des Projektes ersucht wird.

Zum Betriebe setzt man einen Autoklaven mit dem gemeinsamen Laufkran in die fertige Mauerung ein. Diese soll in Abständen von 30 cm mit eisernen Stangen verankert werden, und die herausstehenden Enden der Armierung müssen mit Eisenplatten von 25 × 25 cm gegen das Mauerwerk verschraubt werden. Den Autoklaven oder das Bad setzt man auf einen versenkten Ring, den man auf Abb. 32 am Boden sieht, und heizt den gefüllten Apparat mit guten Kohlen an. Wenn die Verankerung richtig ist, so braucht auch das erste Heizen nicht übertrieben sorgfältig zu geschehen, obschon man gut tut, mit kleiner Flamme zu beginnen. Die Roststäbe sind frei zu halten, und, wenn nötig, einer oder mehrere herauszunehmen, wenn der Zug ungenügend ist. Ich empfehle auch für je zwei große Autoklaven einen eigenen Kamin, damit man von den nebenstehenden Apparaten unabhängig ist. Das Anheizen dauert im Großen immer mehrere Stunden, wenn aber das Mauerwerk heiß ist, dann genügt sehr wenig Holz oder Kohle, um die Temperatur

oben zu halten. Die Ausstrahlung wird bei Temperaturen über 200° so groß, daß der aus der Feuerung herausstehende Teil mit einer asbestgefütterten Blechhaube isoliert werden muß. Zum Abkühlen nimmt man die Haube, die aus verschiedenen Stücken besteht, weg und öffnet zugleich die Feuer- und Rußtüren. Durch Abblasen eines Teils der Füllung in die Luft, oder bei Alkohol und Ammoniak in die Kondensationsanlage, kann man die Abkühlung des Autoklaven sehr beschleunigen, ohne daß das Mauerwerk zu viel Wärme verliert, was für die nächste Operation wichtig ist. Während der Schmelze muß der Autoklav streng beaufsichtigt werden. Die Temperatur des Ölbades soll ca. 30° höher als die Innentemperatur sein, und die beiden Thermometer und Manometer innert 2 Teilen übereinstimmen. Wenn sich größere Abweichungen zeigen, so sind die Thermometer zu kontrollieren, unter Umständen muß die Fabrikation unterbrochen werden. Durch Fernthermometer kann man sogar im Laboratorium den Betrieb genau überwachen, auch verwendet man immer mehr registrierende Manometer, welche auch nachträglich eine Kontrolle erlauben. In einem *Journal* trägt man alle Vorkommnisse genau ein, damit man immer einen Beleg hat, wenn ein Unterbruch oder ein Unfall begegnet. Sollte sich trotz aller Vorsicht eine wesentliche Betriebsstörung ereignen, wie rasches unerwartetes Steigen des Druckes oder der Temperatur, so reißt man unverzüglich das Feuer heraus, öffnet Ventile und Rußtüren und räumt das Autoklaven- und die umstehenden Lokale. Die Explosion eines Autoklaven, wie z. B. die beiden Abbildungen 31 und 32 zeigen, kann ein ganzes Werk in Trümmer legen. Da aber alle Druckgefässe auf 8-fache Sicherheit gebaut sind, so ist bei sachgemäßer Bedienung keine Gefahr vorhanden. Man kontrolliert auch alle Jahre durch den Kesselinspektor jedes Druckgefäß, das zu diesem Zwecke gereinigt und gut abgekühlt wird. Erst wenn eine Kerze im Innern des Apparates ruhig brennt, darf er betreten werden. Meistens öffnet man

nur das Mannloch und bläst Druckluft hinein. Immer sollen zwei Personen mit der Arbeit beschäftigt sein. Über den Befund der Untersuchung erhält man eine amtliche Beglaubigung. Oft stellt man sich eine *Leere* dar, mit der man jede Veränderung der Wandung genau messen kann. Den Einsatz nimmt man für die Untersuchung heraus, indem man darin ein Feuer entzündet, das man mit Druckluft unterhält. Wenn das Blei geschmolzen ist, steigt der Einsatz etwas hinauf und wird mit dem Kran herausgehoben. Das Blei schöpft man mit Eisenkellen in Barrenform.

Autoklaven stellt man gemeinsam in hohen hellen Räumen auf, die mit einem Laufkran ausgestattet sind. Die Tafel VII zeigt im Schnitt ein Fabrikationslokal der Farbentechnik mit anschließendem Autoklavenlokal. Man sieht, wie die Materialien an die Gefässe gebracht werden und wie man durch das Abdrückrohr die fertige Masse direkt in das Aufarbeitungslokal hinüber befördert.

* * *

Die Konstruktion der **Laboratoriumsautoklaven** entspricht durchaus jener der Betriebsapparate. Die Abbildungen auf den Tafeln I und X zeigen solche Autoklaven aus Stahlguß mit und ohne Rührwerk. Die Tafel XIII gibt auch alle Details eines richtig konstruierten Rührautoklaven wieder. Der Einsatz wird, wie schon erwähnt, sorgfältig eingegossen. Wenn man statt Öl- Bleizinnbäder verwendet, muß ein eisernes Bad benützt werden, weil Kupfer von dem Blei angegriffen wird. Im Laboratorium verzichtet man meistens auf die Kühlung der Stopfbüchse, da der Verlust durch eventuelles Abblasen minimal ist. Nur bei höheren Drucken und Temperaturen muß gekühlt werden, aber ich ziehe für solche Fälle den weiter hinten beschriebenen Rotierautoklaven vor. Es sei noch darauf hingewiesen, daß man rechtsherum rühren soll, damit die Schraube der Stopfbüchse nicht aufgedreht wird. Man zieht im Laboratorium die Schraubenmuttern genau wie

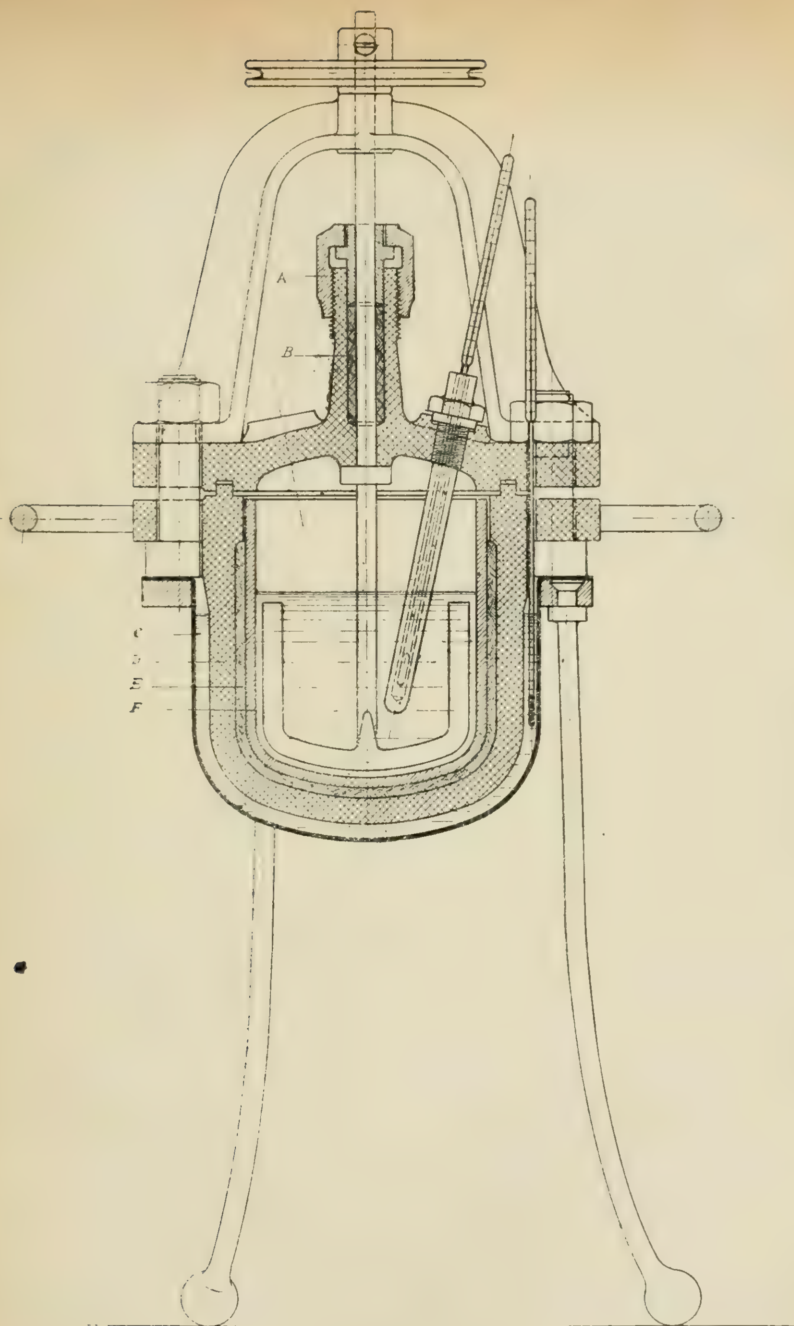


Abbildung 34
Durchschnitt durch einen Laboratoriumsautoklaven.
A Stopfbüchse, B Packung, C Ölbad, D Stahlgußkörper, E Bleiguß, F Einsatz.

im Großen sorgfältig und regelmäßig an, wobei es aber nicht angeht, auf die Schrauben mit Hämmern zu schlagen, weil sie abgerissen werden könnten. Daher genügt es, wenn man mit einem langen Schraubenschlüssel gut anzieht und den Autoklaven in ein Gestell setzt, das ihn am Drehen verhindert.

Der Deckel kann gewölbt oder gerade sein, wie aus der Durchschnittskizze Abb. 34 und aus den Tafeln I, XIII und XIV Abb. 35 hervorgeht. Im allgemeinen ziehe ich gerade Deckel vor, weil man den Rührbock besser festschrauben und die Stutzen leichter dichten kann. Der stehende Autoklav auf Tafel XIV Abb. 35 hat einen gewölbten Deckel mit Stutzen für die Armaturen.

Das Anheizen geschieht mit einem Fletscherofen, und später heizt man mit einem guten Bunsenbrenner direkt unter der Mitte, nicht mit verschiedenen Brennern von verschiedenen Seiten. Der Autoklav muß vor Zugluft geschützt und mit einer Blechhaube isoliert werden, dadurch spart man gegen 70 % an Gas. Zum Abkühlen hebt man den ganzen Apparat aus dem Bad und läßt das Öl auf einem Eisendreieck in das Bad abtropfen. Anheizen und Abkühlen dauern nur ca. eine Stunde. Für unvorhergesehene Ereignisse gelten die gleichen Regeln, sinngemäß modifiziert, wie im Großen. Die Deckelschrauben sollen, solange Druck herrscht, nicht angezogen werden, während das bei der Stopfbüchse ohne Gefahr geschehen darf. Im übrigen verweise ich auf die nachstehenden allgemeinen Regeln.

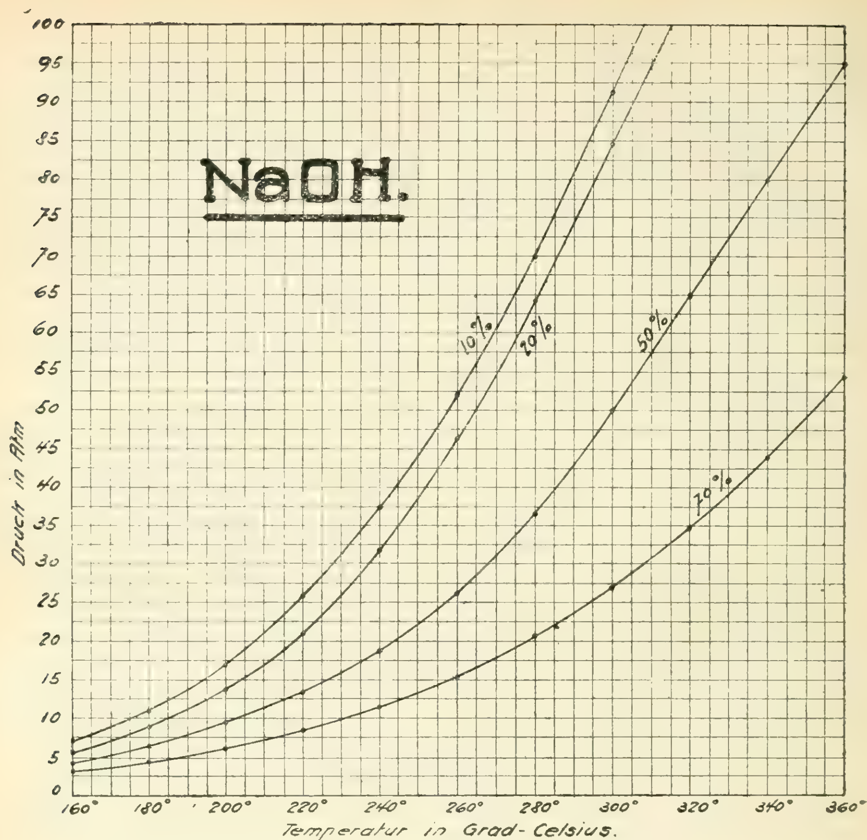
Statt einen emaillierten Einsatz zu verwenden, kann man auch den Deckel und das Innere eines Laboratoriumsautoklaven direkt emaillieren, aber es gibt nur wenige Werke, welche das befriedigend fabrizieren. Der Preis der Emaillierung wird nach dem Gewichte des Apparates berechnet.

Wenn es sich im Laboratorium darum handelt, eine Druckoperation unter Rühren auszuführen, so stößt man von ca. 20 Atmosphären an auf ziemliche Schwierigkeiten, da man die Stopfbüchse stark anziehen und auch kühlen muß.

Daher habe ich seit einer Reihe von Jahren einen Apparat benützt, der sich schon bekannten Konstruktionen anschließt, aber einige Neuerungen zeigt. Die Tafel XV zeigt einen solchen *Drehautoklaven* in der Ansicht und im Durchschnitte. Die Öffnung ist eingezogen, damit man weniger Schrauben braucht, und der ganze Körper ist aus einem einzigen Stück, aus einer alten, schmiedeeisernen Druckwalze, ausgedreht. Damit man sowohl den Druck als auch die Temperatur messen kann, ist der Apparat schief gestellt, und die Neigung kann beliebig verändert werden. Oben ist die Öffnung für das Manometer, unten jene für das Thermometer, welches mit Asbestpapier festgeklemmt wird. Das Gewicht des Autoklaven ruht nicht auf der Axe mit der « *Schnecke* », sondern auf einer Broncebüchse, die durch die Tragsäulen hindurchgeht. Dadurch braucht man zum Antrieb erstaunlich wenig Kraft. Der Apparat wiegt bei einem Inhalt von 400 cm^3 11 kg und ist für 100 Atmosphären Druck gebaut. Das Gestell wiegt ebensoviel. Während des Heizens bedeckt man die Walze mit einer Blechhaube, wodurch man weniger als 20 % an Gas braucht, als bei einem andern Autoklaven. Versuche, statt der teuren Schraubenbolzen einen einfachen Schraubenverschluß zu verwenden, waren erfolglos, weil bei ca. 180 ^{0} eine Schraubendichtung immer bläst. Die Packung klemmt sich einfach beim Zuschrauben an den Deckel, und es ist unmöglich, Dichtung zu erzielen.

Allgemeine Angaben über die Benützung von Druckgefässen.

1. Die Dichtung muß immer sauber sein.
2. Die Schrauben werden übers Kreuz angezogen, indem man zuerst schwach anzieht und dann im Kreise herum immer stärker.
3. Wenn man neutrale oder solche Flüssigkeiten erhitzt, welche kein Ammoniak entwickeln, kann man ein Mano-



Temperatur-Druckkurve für wässerige Natronlauge.

meter mit Broncefederrohr benützen. Entwickeln sich aber Dämpfe, welche Kupfer und Bronce angreifen, dann verwendet man Stahlrohrmanometer. Kupfer und Bronce werden in kürzester Zeit zerfressen.

4. Man soll immer mit einem eingegossenen Einsatz arbeiten. Das herausgedrückte Bleizinn muß ersetzt werden. Nur unter ganz besonderen Verhältnissen kann man ohne Einsatz arbeiten.
5. Die Temperatur muß im Ölbad (Metallbad) und im Innern gemessen werden. Die äußere Temperatur ist ca. 25 ° höher.

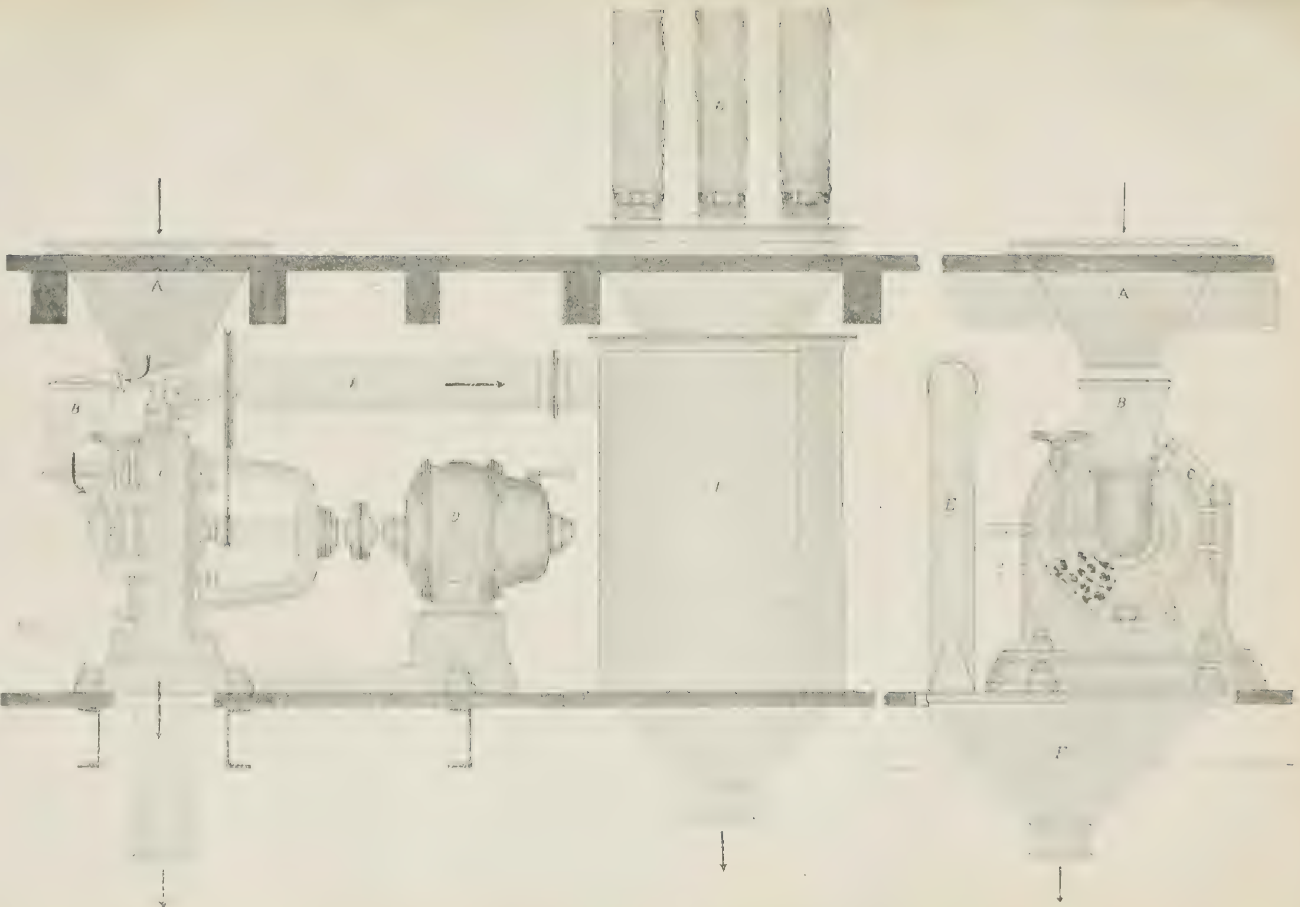


Abbildung 42
Desintegrator für Farbstoffe Maßstab 1:20.

A Fülltrichter, B oszillierende Zuführung mit Magnetfängern, C Desintegrator, D Motor, E Staubleitung, F Staubkessel, G Staubfiltersäcke.

6. Der Autoklav muß vor Zug geschützt werden, wozu man ihn isoliert, und im Großen mit einer Schutzhaube bedeckt.
7. Wenn das Gefäß undicht ist, muß der Versuch unterbrochen werden. Niemals darf man, solange im Innern Druck herrscht, die Schrauben anziehen. Die Stopfbüchse darf man während der Operation ohne Bedenken anziehen.
8. Ein Druckgefäß darf erst nach dem Abblasen geöffnet werden, da das Manometer oft keinen Druck anzeigt, obgleich im Innern Druck vorhanden sein kann.
9. Ölbad und Inneres sollen nie ganz gefüllt werden. Wasser und Öl dehnen sich beim Erhitzen stark aus. Ist das Gefäß ganz voll, so wird es unter allen Umständen zerspringen.
10. Jedes Druckgefäß soll einmal jährlich von amtlicher Stelle untersucht, geprüft und ein Schein über den Befund ausgestellt werden. Das Revisionsdatum ist auf dem Gefäß einzustempeln. Ebenfalls soll man auf dem Gefäß den Inhalt und den Maximaldruck vermerken.
11. Autoklaven des Betriebes sollen vor der Revision gründlich gereinigt, abgekühlt und mit Luftzufuhrrohr versehen werden.
12. Die Mauerung eines Betriebsautoklaven wird fertig erstellt, gut verankert und dann der ganze montierte Autoklav eingesetzt. Nach dem Einsetzen soll der Apparat sofort betriebsfähig sein.

13. Konstruktionsmaterialien der Farbenchemie

Die zersetzende Wirkung der Chemikalien bringt es mit sich, daß das Konstruktionsmaterial in der Farbenchemie eine sehr große Rolle spielt. Man ist genötigt, von Fall zu Fall zu entscheiden, welches Material verwendet werden kann, und Erfahrung, oft chemisches Gefühl, wenn ich mich so ausdrücken darf, müssen gegebenen Falles zu Rate gezogen werden.

Die für die Farbentechnik in Frage kommenden Stoffe zerfallen in anorganische und organische. Die Anorganischen teilen wir in Metalle und Nichtmetalle, die Organischen in natürliche und künstliche ein.

1. Metalle.

Das *Eisen* ist das wichtigste Konstruktionsmaterial der Farbentechnik und wird in allen möglichen Formen und Arten gebraucht.

Als *Gußeisen* braucht man es für Sulfurier- und Nitrierkessel, ferner für Eindampfapparate, Hahnen, Rührwerke, Autoklaven, kurz überall da, wo die Flüssigkeiten neutral oder alkalisch reagieren. Die ungenügende Zugfestigkeit dieses wohlfeilen und leicht gießbaren Metalles verhindern die noch größere Anwendung.

Gußeisen verändert bekanntlich je nach der chemischen Zusammensetzung seine Eigenschaften in hohem Maße. Für *säurefesten Guß,* d. h. solchen, der von konzentrierten Säuren wenig angegriffen wird, braucht man das gewöhnliche graue

Gußeisen, dessen Beständigkeit durch Zusätze verbessert wird. Diese Zusätze werden von vielen Gießereien geheim gehalten. Gegen Schwefelsäure von mindestens 75 % und gegen Salpetersäure, gemischt mit konzentrierter Schwefelsäure, genügt das graue Gußeisen allen Anforderungen. Es wird passiv und dadurch sogar gegen ziemlich verdünnte Säure recht widerstandsfähig. Man darf sich aber niemals auf gut Glück darauf verlassen, und nur der Versuch kann entscheiden, ob im vorliegenden Falle Grauguß genügt. Ferner muß nach jeder Betriebseinstellung der Kessel sorgfältig gereinigt werden. Man muß Graugußgefässe beim Stillelegen der Fabrikation auswaschen, mit kochender Sodalösung entsäuern und das Waschwasser kochend herausdrücken. Der kleine Rest wird mit Putzfäden entfernt, so daß der Kessel vollkommen trocken ist. Steht ein Kessel in einem Wasserbad aus Holz, dann muß dieses wegen des Schwundes mit Wasser gefüllt bleiben. Das Wasser wird mit Soda stark alkalisch gemacht, damit es nicht fault.

Aus Grauguß verfertigt man ferner die Rührböcke der Kufen, Autoklaven und anderen Gefässe. Die Zahnräder sollten des leichten Ganges wegen gefräst werden, auch ist es wünschenswert, alle größeren Getriebe auf Kugellagern zu montieren, weil man dadurch an Kraft und Schmiermittel spart. Filterpressengestelle und -Kopfstücke bestehen aus Guß, nicht aber die Zugstangen, weil das Gußeisen keine genügende Zugfestigkeit hat. Autoklaven können bis zu 40 Atmosphären Arbeitsdruck aus Grauguß erstellt werden. Für höhere Drucke muß man dagegen Stahlguß verwenden, da das Gußeisen bei zu großen Dimensionen blasig wird und viel zu dicke Wandungen erforderlich wären. Der auf Tafel XII (Abb. 32) abgebildete Autoklav aus Stahlguß hat beispielsweise eine Wandstärke von 80 mm und wiegt 10 t. Bei einem Durchmesser von 1200 mm und einem Arbeitsdruck von 40 Atmosphären müßte man ihn, wenn er aus Grauguß bestünde, gegen 400 mm dick machen und sein

Gewicht betrüge über 60 Tonnen. Ein solches Ungetüm ist technisch schon wegen der riesigen Spannungen, die beim Heizen entstehen würden, nicht zu verwenden. Aus Grauguß werden auch die Schmelzkessel der Naphtolfabrikation erstellt und ein Zusatz von *1—3 %* *Nickel* erhöht die Alkalibeständigkeit außerordentlich. Schmelzendes Alkali, ganz besonders *Kaliumhydroxyd*, korrodiert Eisen sehr stark.

Vollkommen oder sehr gut säurebeständiger Guß wird seit kurzer Zeit in Form von Legierungen mit circa 12 % *Silizium* und 4—6 % *Aluminium* auf den Markt gebracht. Nur Salzsäure, die am stärksten korrodierende Säure, greift auch diese Ferro-Aluminium-Silizium-Legierungen ziemlich stark an. Zuerst wurden sie in England unter dem Namen Ironac und Tantiron verwendet. Nachahmungen sind der Kieselguß, Azidur und Clusiron, welche alle sehr leicht gießbar, aber leider glashart und spröde sind, so daß sie auf der Schmirgelscheibe bearbeitet werden müssen. Für Salpetersäuredestillationsanlagen bewähren sich diese Legierungen ausgezeichnet. Auch für andere Spezialzwecke bilden sie eine willkommene Ergänzung. Zu Autoklaveneinsätzen sind diese Legierungen wegen ihrer Sprödigkeit nicht zu gebrauchen.

Da, wo es auf große Festigkeit ankommt, muß man *Schmiedeeisen*, *Flußeisen* und *Stahl* verwenden. Man verwendet diese Eisensorten für Zugstangen an Filter- und hydraulischen Pressen. Die Kopfstücke letzterer müssen aus *Stahlguß* verfertigt werden, da Gußeisen zu schwach ist. In den letzten Jahren wird auch schweizerischer Elektrostahl verwendet. Stahl braucht man auch für die Spiralröhren der Federmanometer, wenn man mit Ammoniak arbeitet. Für die Reifen der Kufen braucht man Flußeisen und bei armierten Betonkufen das Betoneisen.

Kupfer wurde früher mehr gebraucht, aber auch heute ist es unentbehrlich. Man braucht es für Schöpflöffel (nicht bei gewöhnlichen Diazotierungen!), für Zentrifugenkörbe,

Röhrenleitungen und besonders für die Trockenbleche, wo es fast ausschließlich gebraucht wird. Gegen lufthaltiges Ammoniak ist es unbeständig und wird zum Schutze oft verzinnt. Destillierapparate* für Alkohol werden meistens aus Kupfer verfertigt.

Zinn wird kaum als solches gebraucht, sondern in Legierungen, wie Bronce, Bleizinn-Bäderfüllung* und besonders zum Verzinnen eiserner und kupferner Geräte** (siehe homogene Verbleiung).

Auch *Zink* wird selten als solches, sondern als Messing und Lagerlegierungen, sowie auch als Überzug der sogenannten galvanisierten Bleche angewandt.

Aluminium dagegen erfreut sich wegen der großen Beständigkeit gegen verdünnte und auch konzentrierte Salpetersäure immer größerer Beachtung. In Form von Zuleitungen für Salpetersäure und von Nitriergefässen trifft man es häufig an, aber es widersteht der Fabrikluft sehr schlecht.

Nickel wird kaum verwendet außer in Speziallegierungen.

Unter allen Nichteisen-Metallen ist das *Blei* bei weitem das wichtigste und ganz unentbehrlich. In der Form von Bleiröhren findet man es an fast allen Filterpressen und sonstigen Leitungen, welche saure und alkalische Flüssigkeiten führen. Auch die Kopfstücke der Filterpressen überzieht man mit Bleiblech, ebenso die Einlaufstutzen derselben. Wenn die mit Blei überzogenen Metalle erhitzt werden, macht sich oft der Übelstand geltend, daß das Blei sich ablöst, große Blasen wirft und schließlich reißt. Diesem Nachteil begegnet man in der Weise, daß man die Bleiverkleidung nicht einfach auflegt, sondern auf die Unterlage aufschmilzt, legiert. Man nennt Apparate, welche in dieser Weise innig mit dem

---

* Eine Legierung von gleichen Teilen Blei und Zinn dehnt sich beim Erwärmen fast nicht aus.

** Die Einlaufstutzen der Filterpressen, sowie die Hahnen der Farbstoffkufen bestehen fast immer aus bester Bronce.

Bleiüberzug verbunden sind, *homogen verbleit*, und die homogene Verbleiung spielt in der Farbentechnik eine immer größere Rolle. Runde Apparate, wie Einsätze für Autoklaven etc. werden nach dem Vorschlag von Kühnle, Kopp und Kausch so verbleit, daß man das Gefäß in rasche Rotation versetzt und dann das Blei eingießt. Alle Poren des Metalles werden so vollkommen verschlossen und man kann Stücke bis zu 6000 Liter und 10 Tonnen so behandeln. Das Eisen oder Kupfer muß vor dem homogenen Verbleien immer verzinnt werden, da sonst der Überzug nicht gut hält. Dieser Überzug ist oft recht dick, 2 und mehr mm, so daß die Bleimenge bei einem so großen Apparate oft in die Tausende von Kilogramm geht.

Mit diesen kurzen Angaben ist natürlich die Verwendung der Metalle in der Farbenindustrie keineswegs erschöpft, aber sie mögen genügen, um zu zeigen, welche große Rolle das Konstruktionsmaterial auf diesem Gebiete spielt.

2. *Nichtmetalle.*

Zu den anorganischen Materialien gehören in erster Linie die *Zemente* und *Steingutsorten.*

Da, wo es auf absolute Säurebeständigkeit ankommt, ist *Steingut* das einzig brauchbare Material. Zwar kann in gewissen Fällen auch Blei an dessen Stelle treten, aber jeder Betriebschemiker wird mit der Zeit die unangenehme Beobachtung machen, daß auch bei sorgfältigster Verbleiung in längerer oder kürzerer Zeit kostspielige Reparaturen entstehen. Wenn man eine Anlage für unbegrenzte Zeit ohne Unterbruch verwenden muß, kann nur Steingut, und in seltenen Fällen säurefester Stein, wie Wolwiclava, Granazit oder Bingersandstein, verwendet werden.

In kleineren Dimensionen werden Hahnen aus Steingut sehr viel gebraucht und sie halten bei sachgemäßer Behandlung unbegrenzt. Heiße Flüssigkeiten sind ihnen wegen der Gefahr des Zerspringens verderblich, auch muß durch rich-

tiges Schmieren das Festsitzen verhindert werden. Sogenannte *armierte* Steinzeughahnen sind widerstandsfähiger gegen Stoß und auch gegen Erhitzung. Das Schutzgehäuse besteht aus verbleitem Eisenblech und daran ist meistens ein Schraubenbolzen befestigt, der es ermöglicht, durch eine leichte Drehung den Hahn aus der Verklemmung zu lösen. Diese armierten Hahnen haben die alten aus Hartblei (Antimon-Blei) ganz verdrängt. Steingut braucht man ferner für Leitungsröhren, Ventile und Zentrifugen. Die Körbe der Steinzeugzentrifugen stecken in einem Korb aus Stahlblech, damit sie durch die Fliehkraft nicht auseinander gerissen werden. Es gibt sehr komplizierte Konstruktionen, auf die wir nicht eingehen können. Die Kataloge der Steinzeugfabriken geben darüber Aufschluß.

Große Verwendung finden die Steinzeugreservoirs, welche entweder aus einem Stück verfertigt, oder dann aus einzelnen Stücken zusammengefügt werden. Ganze Gefäße kann man bis zu 5000 Liter Inhalt herstellen, aber sie sind gegen geringe Temperaturschwankungen sehr empfindlich und auch teuer. Man kann sich aber auch in der Fabrik *säurefeste Reservoirs* herstellen, wenn man einen guten Maurer zur Verfügung hat. Ein Eisenkessel wird mit Zement ausgestrichen und auf die erhärtete Schicht mit gewöhnlichem Zement säurefeste Klinker oder glasierte Steingutplatten befestigt. Die einzelnen Platten müssen durch 6 mm breite Fugen getrennt sein. In diese Fugen streicht man säurefesten Zement, der von verschiedenen Firmen in ausgezeichneter Qualität geliefert wird. Mit einem dünnen Holzspatel streicht man zuerst die Fugen halb voll und trocknet den Zement durch Erwärmen des ganzen Apparates mit einer Dampfschlange, was ca. 14 Tage dauert. Erst wenn die erste Lage des säurefesten Zementes ganz trocken ist, streicht man die Fugen voll und trocknet wieder. Die ganze Herstellung eines Kessels von 5000 Liter Inhalt dauert etwa zwei Monate. Wenn der Zement abgebunden hat, füllt man den Kessel mit 2%iger Schwefelsäure und läßt drei Tage stehen. Dadurch wird der säurefeste Zement

hart und es besteht keine Gefahr, daß die Fugen undicht werden. Solche Gefäße halten, wenn sie sorgfältig hergerichtet werden, selbst 80%ige, heiße Schwefelsäure aus und können auf Druck und Vacuum beansprucht werden. Man verfertigt auch Kessel mit zwei Lagen von säurefesten Steinen, bei denen die Fugen so gelegt werden, daß die erste Fuge von dem zweiten Stein gedeckt wird. Sie sind aber sehr teuer und kaum haltbarer als richtig gemachte Kessel mit einfacher Schicht.

Alkalische und neutrale Flüssigkeiten kann man in Zementreservoirs aufbewahren, welche häufig mit Eisen armiert werden. Da beim Erwärmen riesige Spannungen auftreten, muß die Armierung sorgfältig berechnet werden. Man verwendet Zementkufen auch zur Farbstoffabrikation, aber es ist geraten, auch solche Kufen mit säurefesten Steinen auszukleiden, da selbst sehr schwache Säuren den Zement rasch zerfressen. Rührer aus Beton können auch erstellt werden und bewähren sich in Spezialfällen sehr gut.

Böden in Fabriklokalen belegt man mit säurefesten Platten, deren Fugen mit Schwefel vergossen werden. Dieser hält fest auf dem Stein und wird nicht wie Asphalt von heißem Wasser weggewaschen. In Lokalen, deren Boden trocken bleibt, genügt ein guter Zementboden.

Glas findet wegen des leichten Bruches nur wenig Verwendung, es muß aber dennoch manchmal gebraucht werden. Bei Chlorierungen bei hoher Temperatur ist es unentbehrlich (s. auch Dichlorbenzaldehyd). Leitungen für Chlor sind oft von Glas, auch Glasrührer, bestehend aus einem Querbalken aus Eisen oder Holz mit eingeklemmten Glasstäben, trifft man viel an. Geschmolzener *Quarz* wird noch wenig gebraucht, dagegen findet die Quarzlampe für Chlorierungen immer mehr Eingang (s. S. 116).

Porzellan findet nur im Laboratorium und in der Färberei Verwendung. Die vielgepriesenen Hartglasgefäße explodieren zu oft, als daß sie zu empfehlen wären.

Eine besondere Art Glas ist das *Emaille,* mit welchem man besonders Gußeisen überzieht. Die Herstellung eines guten, säurefesten Emailles ist schwierig, und der Überzug wird bei Fabrikationsapparaten oft doppelt gemacht. Dieses Emaille ist nicht so «schön» wie das Emaille der Haushaltungsgegenstände, dafür aber viel haltbarer. Ein an einer Stelle defekter Emailleapparat muß fast immer ausgeschaltet werden, weshalb äußerste Vorsicht bei der Bedienung geboten ist. Man berühre Emaillegefäße nie mit Metallgeräten, immer nur mit Holz. Es werden sehr komplizierte Emailleapparate verfertigt, die nach dem Gewichte bezahlt werden und sehr teuer sind. Schöpflöffel aus Emaille werden viel gebraucht, ebenso Marmiten.

3. Konstruktionsmaterialien organischen Ursprungs.

Unter den natürlichen Materialien nimmt das *Holz* die erste Stelle ein. Es dient für Kufen der Farbstoffabrikation, für Rührwerke, Gerüste und besonders auch zur Konstruktion der Fabrikationslokale. In letzter Zeit ist an Stelle der Holzgebäude zum Teil der armierte Beton getreten, und es bleibt abzuwarten, ob sich dieser gut hält. Holz ist erstaunlich widerstandsfähig gegen alle Chemikalien, da es nur an der Oberfläche angegriffen wird und die zerstörte Oberschicht als Schutz wirkt.

Man verwendet in erster Linie amerikanisches Pitchpine-neben Lärchenholz und Kiefer. Buchenholz kann wegen des starken Reißens nicht gebraucht werden, dagegen findet man oft Eichenkufen, die teuer, aber sehr beständig sind. Andere Hölzer, außer Eschenholz, kommen nicht in Frage, da sie zu teuer sind.

Kufen erstellt man bis zu Größen von 20000 Litern. Die Rührwerke sind aus Eschenholz und werden mit einer geschmiedeten Manschette an das Getriebe befestigt (s. auch unter Gußeisen). So große Kufen werden selten, wie die Tafel VII zeigt, auf das Gerüst gestellt, sondern meistens

direkt auf den Boden. Das Druckfaß wird versenkt, oder auch daneben gestellt und die Flüssigkeit mit Vacuum eingesaugt. Wenn man ein Faß evakuiert, muß es mit einem Balken (sog. Stüper) innen verstärkt werden; damit es ferner bei 2—3 Atmosphären Druck nicht auseinander fliegt, muß es mit starken Eisenstangen zusammengehalten werden (sog. Schlaudern). Man führt immer neben dem Steigrohr (Syphonrohr) ein besonderes kleines Luftrohr ein, damit die Druckluft die Suspension des ausgefällten Farbstoffes aufrührt. Unterläßt man diese Vorsichtsmaßregel, so kann es vorkommen, daß ein großer Teil des Farbstoffes auf dem Boden des Druckfasses liegen bleibt. Alle Eisenreifen müssen sorgfältig mit Mennige gestrichen werden, oft streicht man sogar die ganze Kufe. Wenn die Flüssigkeit der Kufe zum Kochen erhitzt wird, muß sie wegen der Dampfbelästigung und wegen der Gefahr gedeckt werden, auch ist ein richtiger Dampfabzug nötig. Die Tafel VII zeigt diese Anordnung deutlich. Dunstkamine haben ein Luft- oder Dampfrohr, mit dem man einen kräftigen Zug erzeugen kann.

Aus Holz verfertigt man die Kammern und Rahmen der Filterpressen, und wo alkoholische Flüssigkeiten verarbeitet werden, nimmt man an Stelle des harzreichen Pitchpines Lärchenholz, oder noch besser Eichenholz. Als Filterpressenhahnen braucht man kleine Faßhahnen aus Birnbaumholz.

Leder braucht man für die Treibriemen der Transmissionen, für die Ledermanschetten der hydraulischen Pressen und andere unwichtigere Zwecke.

Unter den künstlichen organischen Stoffen ist der *Kautschuk* zuerst zu nennen. Er wird in vielen Formen, wie Schläuchen, Überzügen von Zentrifugen *(Hartgummi)*, Schöpfkellen und auch als Hartgummihahnen verwendet. Gummiüberzüge bei Zentrifugen bewähren sich sehr, werden aber in der Farbenchemie selten gebraucht. Gallussäure wird damit geschleudert, aber man kann häufig Kupferkörbe, sogar

nach dem Spritzverfahren von *Schoop* verbleite Körbe gebrauchen.

Verarbeitete organische Substanzen sind die *Filtertücher,* die man aus *Baumwolle, Jute, Hanf* und *Wolle* verfertigt. Die Preßtücher bestehen aus Baumwolle, selten Wolle. Stark saure Niederschläge preßt man in *Kamelhaartüchern,* eine Zeit lang waren Tücher aus Chinesenzöpfen im Handel, die an Beständigkeit alles übertrafen. Für Filtertücher, nicht aber für Preßtücher*, benützt man vielfach sogenannte *Nitrofilter.* Diese stellt man immer aus fertigem Spezialfilterstoff dar. Da die Baumwolle bei der Nitrierung schrumpft, muß Zettel und Schuß gleich stark sein. Man erhält säurefeste Filter nur in folgender Weise: Der trockene, rohe Baumwollfilter wird leicht auf einen Aluminiumrahmen gespannt, eine Stunde bei 15—20^0 in Salpetersäure von 85—88$^0/_0$ und darauf 20 Minuten in Schwefelsäure von 66^0 Bé getaucht, worauf er gründlich gewaschen wird. Solche Filter widerstehen sogar Schwefelsäure von 60$^0/_0$ bei 100^0, dagegen werden sie von sauren Eisensalzlösungen sofort zerstört.

---

* Nitrofilter haben eine sehr mäßige mechanische Festigkeit.

14. Technische Angaben über den Fabrikbetrieb

Der Wert der ganzen Farbenproduktion ist, am Welthandel gemessen, äußerst gering, und erreicht mit 500 Millionen Franken im Jahr (1913) nicht den zehnten Teil des Wertes der Wollernte, nicht den fünften Teil der Baumwollernte und nur den dritten Teil der Kautschukernte. Dabei werden die Farben unter großer Konkurrenzerschwerung erzeugt und stellen sehr hochwertige Fertigfabrikate dar. Die für deren Fabrikation verwendete Energie, Intelligenz und Ausdauer stehen auf dem Weltmarkte ohne Parallele.

Die Entwicklung der Farbenindustrie hat es mit sich gebracht, daß viele streng gehütete Geheimnisse Allgemeingut der Interessenten geworden sind. Die große Enzyklopädie der technischen Wissenschaften von Ullmann hat gezeigt, daß viele Verfahren seit langer Zeit der Mehrzahl der Fabrikanten bekannt waren. Auch hat es die Freizügigkeit der Arbeiter mit sich gebracht, daß in verhältnismäßig kurzer Zeit jede wichtige Verbesserung der Konkurrenz bekannt wurde. Der Erfolg der großen Farbwerke liegt also nicht auf dem Gebiete der Geheimverfahren gegründet, sondern beruht auf der jahrelangen Tradition, der ausgezeichneten Organisation und den Spezialitäten, welche durch Patente geschützt sind.

Es wäre nun ein großer Irrtum, zu glauben, daß die Spezialitäten allein eine Farbenfabrik auf die Dauer erhalten können, aber diesem Irrtum verfallen nicht nur junge, unerfahrene Chemiker, sondern man kann häufig Techniker und

Kaufleute diese Ansicht äußern hören. Spezialitäten sind gewissermaßen die schönen Blumen auf der Heuwiese der gewöhnlichen Fabrikate, und es ist nötig, diese gewöhnlichen Produkte neben und mit den gut rentierenden Spezialitäten möglichst vollkommen herzustellen. Damit eine Farbenfabrik überhaupt als Großbetrieb geführt werden kann, ist es unumgänglich, daß man Massenartikel im größten Maßstabe erzeugt. Derartige Massen- oder Stappelartikel sind in erster Linie die schwarzen Farbstoffe, wie z. B. Direkt Tiefschwarz E. W., Chromschwarz verschiedener Zusammensetzung, wie Diamantschwarz P.V., Alizarinschwarz, Eriochromschwarz T. etc. Neben den schwarzen Farben, die über 50 % des Gesamtbedarfes ausmachen, kommen blaue Farbstoffe in Frage, in erster Linie Indigo, Indanthren, Direktblau und Schwefelblau. Daran schließen sich die roten Farbstoffe, wie Alizarin, Bezoechtscharlach, und schließlich kommen die gelben Produkte, wie Chrysophenin und Naphtamingelb NN.

Diese Massenartikel eröffnen dem Kaufmann erst die Möglichkeit, seine Spezialitäten an den Mann zu bringen, und anderseits ermöglichen sie es, die allgemeinen Betriebsspesen auf ein Minimum herunter zu drücken. Im speziellen Teile habe ich wiederholt darauf hingewiesen, wie wichtig die restlose Gewinnung aller Nebenprodukte bei der Zwischenproduktfabrikation ist, und es genügt, hier folgendes zu sagen. Die verschiedenen Farbwerke haben sich in dieser Erkenntnis zu Interessengemeinschaften zusammengeschlossen, welche sich gegenseitig die wichtigsten Zwischenprodukte zum Selbstkostenpreise verrechnen und ihre Erfahrungen über diese Fabrikationen austauschen. Durch diese Konzentration ist es möglich, jedes Zwischenprodukt in sehr großem Maßstabe herzustellen und alle Nebenprodukte, wie salpetrige und schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Thiosulfat und Glaubersalz rationell zu gewinnen. Es leuchtet auch ohne weiteres ein, daß eine solche Interessengemeinschaft auch die anorganischen Zwischenprodukte fabrizieren muß, damit sie für

den Bezug von Ätznatron, Schwefel- und Salzsäure, sowie auch Soda und Chlor, und wenn möglich Kochsalz und Kohle unabhängig ist.

Die Einrichtungen einer Farbenfabrik müssen modern sein und der größte Fehler, der leider oft begangen wird, besteht in der Verwendung alter, schlecht arbeitender Apparate. Oft ist man genötigt, eine Einrichtung über Nacht für eine neue Fabrikation umzuändern, und es ist nun die Sache des Betriebsleiters, eine möglichst rationelle Apparatur zu schaffen. Eine einmalige, gründliche Umänderung ist fast immer billiger als die Benützung einer unpraktischen Einrichtung, welche viele Arbeiter und viel Platz erfordert. Fast immer zeigt es sich, daß rücksichtslose, wenn auch kostspielige Umänderung, der billigste Weg ist. Die Berechnungen werden durch das Kalkulationsbureau vorgenommen, und dieses erhält seine Unterlagen vom Ingenieur und dem Betriebschemiker.

Damit ein Betrieb von der komplizierten Art einer Farbenfabrik richtig funktioniere, bedarf es einer strengen Einteilung, einer Organisation. Die oberste Leitung setzt sich immer aus Kaufleuten und Chemikern zusammen, die sich in die verschiedenen Gebiete teilen, aber im beständigen Kontakt in allen Fragen bleiben. Der kaufmännische Direktor befaßt sich mit dem Einkauf und Verkauf der Produkte, während die chemische Direktion die Betriebe, die wissenschaftlichen Laboratorien und die Färberei leitet. Ein Zwischenglied bildet die sog. Propagandafärberei, deren Aufgabe es ist, laufende Geschäfte, wie Reklamationen, Untersuchung von neuen und fremden Farbstoffen, Herstellung der Musterkarten etc. zu erledigen.

Die Stellung des Chemikers ist daher in der Farbenfabrik sehr verschieden, je nachdem er in der Färberei, im wissenschaftlichen Laboratorium, im Betriebe, auf dem Patentbureau oder sonst beschäftigt ist. Die Aufgabe des wissenschaftlichen Chemikers besteht in der Bearbeitung neuer und

wissenschaftlicher Probleme, unter steter Berücksichtigung der Fachliteratur. Ich möchte betonen, daß es gar keinen Sinn hat, irgend ein Problem anzupacken, bevor man sich nicht an Hand aller zugänglicher Veröffentlichungen des genauesten über die Materie informiert hat. Daher gibt es in richtig geleiteten Farbenfabriken eine eigentliche literarische Abteilung, welche auf Verlangen, an Hand der sorgfältig geführten Verzeichnisse, alle Notizen zusammenstellt und so einen raschen und vollständigen Überblick gestattet. Oft ist es nötig, eine bestimmte Reaktion auf verschiedene Gebiete auszudehnen und beispielsweise hunderte von Farbstoffen und Präparaten systematisch darzustellen, weil es sich gezeigt hat, daß meist nur ganz wenige der gesuchten Verbindungen wertvoll sind (Ehrlich-Hata 606). Wenn die Direktion, in Verbindung mit den verschiedenen Unterabteilungen, wie Färberei, pharmazeutisches Laboratorium oder sonstiger Abteilungen, eine neue Verbindung oder Verfahren genügend interessant findet, so wird sie meistens in etwas größerem Maßstabe dargestellt. Dies geschieht im sog. *technischen Raume,* d. i. in einem Zwischengliede zwischen Laboratorium und Großbetrieb. In diesem Raume befinden sich Apparate, welche größer sind als jene des Laboratoriums, aber lange nicht die Größe der Betriebsapparate erreichen. Man bekommt auf diese Weise einen Einblick, wie sich die Reaktion im ganz Großen voraussichtlich gestalten wird, und spart damit oft große Summen.

Es ergibt sich des fernern in diesem Stadium,. ob man eine Reaktion oder Verbindung zum Patente anmelden soll. Es ist die Aufgabe des Patentbureaus, zu entscheiden, ob ein Patentschutz voraussichtlich bewirkt werden kann, oder ob es angezeigt ist, die Beobachtung, falls sie wertvoll erscheint, geheim zu halten, bis das ganze Gebiet bearbeitet und somit keine Gefahr einer Umgehung besteht. In ganz seltenen Fällen verzichtet man auf einen Patentschutz und versucht, die Er-

fahrungen geheim zu halten, ein Vorgehen, das unsicher und daher nur im Notfall erfolgt.

Die Chemiker werden von der Direktion verhalten, in regelmäßigen Zeitabschnitten einen Bericht über ihre Tätigkeit abzulegen, damit die Oberleitung vollständig auf dem Laufenden ist. Diese Rapporte erfolgen monatlich, oder auch in größeren, aber regelmäßigen Abständen, und werden unter der Aufsicht der Direktion bearbeitet.

Bevor ein Produkt in den Betrieb zur Fabrikation geht, wird es durch das *Kalkulationsbureau* berechnet. Die nötigen Unterlagen erhält das Bureau von der *Direktion* und dem *Betriebsingenieur*. Ich habe im Kapitel 15 ein kleines Rechnungsbeispiel gegeben, damit man sich ein ungefähres Bild davon machen kann, wie der Preis eines Farbstoffes ermittelt wird.

Der Betrieb. Der eigentliche Betrieb zerfällt in drei Teile, nämlich den chemisch-technischen, den analytisch-färberischen Teil und die Ingenieurabteilung.

Die zersetzende Wirkung der Chemikalien bringt es mit sich, daß die Apparate sehr rasch zerstört werden, ferner sind häufig Umänderungen nötig, so daß sich die Zahl der Chemiearbeiter zu jener der Handwerker (Schlosser, Rohrmacher, Schreiner, Maler, Maurer etc.) wie 2 : 1 verhalten. Die Werkstätten sind in erster Linie Reparaturwerkstätten, die unter der Leitung des Betriebsingenieurs stehen. Soll eine Reparatur oder eine Veränderung der bestehenden Einrichtungen vorgenommen werden, so wendet sich der Betriebschemiker, unter Begrüßung der Direktion, falls es sich um große Änderungen handelt, an den Ingenieur. Eine Bestellung erfolgt durch eine ausgefüllte Bestellkarte, welche nach beendeter Arbeit auf das Kalkulationsbureau zur Bearbeitung geht.

Große Farbwerke haben eigene Konstruktionswerkstätten, geben aber dennoch die großen Stücke nach auswärts, indem sie mit einer befreundeten Maschinenfabrik ein Abkommen

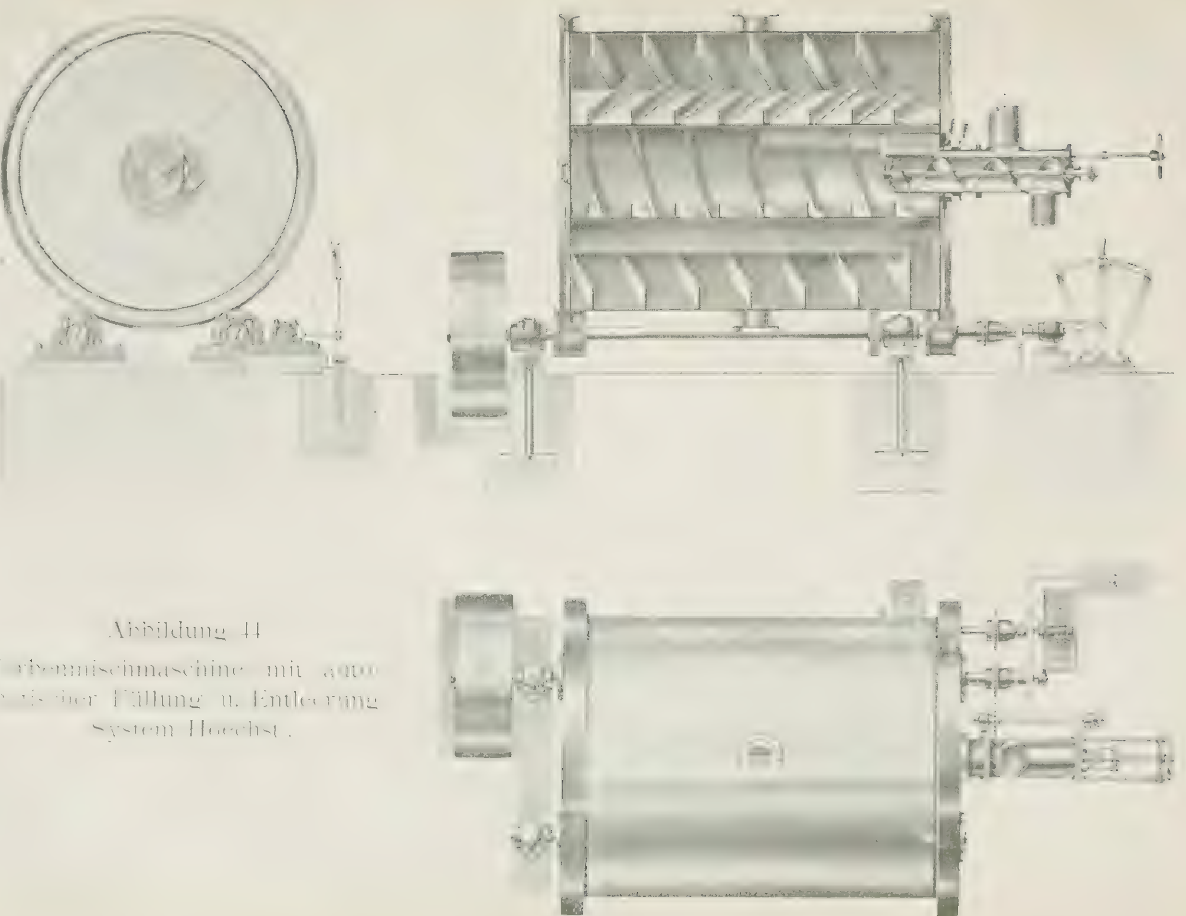


Abbildung 44

Farbenmischmaschine mit automatischer Füllung u. Entleerung System Hoechst.

über rasche und billige Lieferung treffen. Es ist angezeigt, nicht zu viele Modelle zu verwenden, damit ein Ersatz irgend eines Kessels oder Rührers sofort ab Lager erfolgen kann. Oft genügen wenige Ersatzstücke für sehr viele Apparate, da sie gegenseitig auswechselbar sind.

Spesen. Neben den Spesen, welche durch Abnützung und Reparaturen entstehen, laufen *Betriebsspesen* verschiedener Art. Sie werden zum Teil genau berechnet, zum Teil werden sie zusammengeworfen und als allgemeine Unkosten bezeichnet. Die Spesen, welche man verhältnismäßig leicht ermitteln kann, sind die Arbeitslöhne, die an Hand der Arbeitsjournale der Vorarbeiter und Betriebschemiker errechnet werden. Ferner berechnet man den Dampfkonsum durch regelmäßige Messungen mit dem bekannten Dampfmesser, und ebenso den Verbrauch an Druckluft und Vacuum.

Dampfverbrauch. Der Dampfverbrauch einer Farbenfabrik ist bedeutend und richtet sich nach der zu erwärmenden Wassermenge und der Anzahl der zu verdampfenden Kubikmeter Wasser. Besonders das Eindampfen der Reduktionsflüssigkeiten erfordert riesige Dampfmengen, und immer mehr kommen Mehrfachverdampfer (Double- und Trippeleffekt) in Aufnahme. In diesen Apparaten wird der Dampf zwei- bis dreimal ausgenützt, indem der Abdampf (Brüden) in einen zweiten Kessel geleitet wird, wo er eine unter Vacuum stehende Flüssigkeitsmenge verdampft. Diese Apparate sind zum Teil den Mehrfachverdampfern der Zuckerrübenindustrie nachgebildet, zum Teil besitzen sie Heizgefässe, die neben dem Flüssigkeitsreservoir angebracht sind. Die Flüssigkeit ist gezwungen, durch den Röhrenverdampfer hindurchzuströmen, wodurch eine rasche Zirkulation erzielt wird, und ferner setzt sich der Kesselstein (meistens Gips) ausschließlich in dem Nebengefässe ab, dessen Röhren innert weniger Stunden ersetzt werden können. Durch eine derartige mehrfache Ausnützung des Dampfes gelingt es, den Kohlenverbrauch auf weniger als 25 % herunterzudrücken, und die großen

Farbwerke benützen deshalb fast nur noch den Trippeleffektverdampfer, dessen Leistungen ausgezeichnet sind. Aber man geht mit der Ausnützung des Dampfes noch viel weiter, indem man dazu übergeht, denselben statt nur auf 5 Atmosphären Arbeitsdruck sogar auf 15 Atmosphären zu erhitzen. Bevor dieser Hochspannungsdampf in das Betriebsnetz geleitet wird, treibt er eine Dampfturbine oder eine Heißdampfkolbenmaschine, die er mit 5 Atmosphären Druck verläßt. Der Spannungsabfall von 15 auf 5 Atmosphären liefert so viel Energie, daß jede Farbenfabrik sogar überschüssigen elektrischen Strom abgeben kann. Es ist auch vorgeschlagen worden, den Dampf auf nur 2 Atmosphären abfallen zu lassen, aber die Leitungen müssen dann zu groß gewählt werden und die Verluste durch Ausstrahlung werden, besonders im Winter, unerträglich. In neuester Zeit hat man nun eine neue Art der besseren Dampfausnützung eingeführt, deren Prinzip allerdings seit langem bekannt ist. Man zieht die Dämpfe (Brüden) der zu verdampfenden Flüssigkeit aus dem hermetisch verschlossenen Verdampfer mit einem *Turbogebläse* ab, und leitet den Abdampf unter einem Druck von ca. $^{3}/_{4}$ Atmosphären in ein Röhrensystem, das in den *gleichen* Kessel eingebaut ist. Durch die Kompression der Brüden entsteht eine bedeutende Erwärmung, so daß man bis zu 80 % an Heizmaterial erspart. Derartige Konstruktionen scheinen sich rasch einzubürgern und werden z. B. von Gebr. Sulzer in Winterthur und Escher Wyß in Zürich erstellt. Für Schweizerverhältnisse verdient diese neue Art der Dampfausnützung die ernsteste Beachtung.

Druckluft und Vacuum. Neben der Dampfmenge kommt die Menge komprimierter Luft in Frage. Meistens arbeitet man mit einem Überdruck von 2—3 Atmosphären, den man mit Kolbenpumpen oder Rotationspumpen erzeugt. Die Luftmenge, die gebraucht wird, richtet sich in erster Linie nach der Anzahl der vorhandenen Filterpressen, da diese am meisten Luft brauchen. Jeder Niederschlag wird,

bevor er aus der Presse genommen wird, einige Zeit gelüftet, d. h. man bläst durch die Filterkuchen so lange Druckluft, bis die Hauptmenge der Mutterlauge herausgeblasen ist. Eine Presse von 40 Kammern verbraucht z. B. beim Lüften pro Stunde gegen 100 m³ Druckluft von 2 Atmosphären Überdruck, welche pro Kubikmeter, je nach dem Strompreise, 3—5 Rappen kosten.

Die Luftkosten einer Farbenfabrik sind daher recht bedeutend und müssen genau berechnet werden. Sehr bewährt hat sich der auf Tafel XVI abgebildete Kompressor und Vacuumpumpe der Schweiz. Lokomotiv- und Maschinenfabrik in Winterthur (System Witte, siehe auch Seite 240).

Auch die Kosten des Wassers müssen durch genaue Messungen des Ingenieurs ermittelt werden, denn auch an Wasser, besonders Kühlwasser für die Kondensatoren, werden große Mengen verbraucht.

Aufgaben des Betriebschemikers. Die Arbeit des Betriebschemikers gehört zu der interessantesten der ganzen Technik, denn die chemischen Reaktionen lassen sich nicht einfach kommandieren, sondern sie müssen genau verfolgt und oft korrigiert werden. Der Chemiker soll immer auf dem Laufenden sein und jedes Stadium der Fabrikation in alle Details kennen. Ich verweise diesbezüglich auf die beim Benzolichtblau gemachten Bemerkungen (Seite 184).

Fabrikation. Die Bestellung der nötigen Rohprodukte erfolgt durch Bestellkarten, die jeweils Tags zuvor an das Magazin oder in seltenen Fällen an einen andern Betrieb ausgestellt werden. Die Chemikalien werden am Vorabend in das Fabrikationslokal gebracht, damit bei Beginn der Fabrikation alles bereit ist. Der Chemiker ist bis zu dem Augenblicke für die Produkte verantwortlich, wo sie trocken aus dem Fabrikationslokal kommen. Da viele Farbstoffe gegen Temperaturerhöhungen empfindlich sind und daher eine sorgfältige Behandlung erfordern, soll die Trocknerei immer von dem Chemiker beaufsichtigt werden, damit er sich über die

Wirkung des Trocknens auf die Stärke und die Nuance eines Farbstoffes immer Rechenschaft ablegen kann. Derartige Fälle habe ich beim Methylengrün und beim Azogelb behandelt.

Musterfärberei. Der fertige Farbstoff geht direkt aus dem Trockenlokal in die Färberei, welche eine kleine Durchschnittsprobe gegen den Typ (Standard) ausfärbt. Die ermittelten Zahlen werden unverzüglich der Direktion, dem Kalkulationsbureau und dem Chemiker mitgeteilt, damit die Instanzen auf dem Laufenden bleiben. Sehr oft färbt man schon vorher ein kleines Muster des Farbstoffes nach dem Leeren der Filterpresse aus, damit vorgekommene Fehler erkannt werden.

Trocknen. Das Trocknen wird in den letzten Jahren mehr und mehr im Vacuumtrockenschrank vorgenommen, da es sich zeigt, daß der Dampfverbrauch geringer und die Stärke der Produkte größer ist. Tafel XVI zeigt einen modernen Vacuumtrockenschrank, wie er in vielen Ausführungen im Gebrauch ist. Widerstandsfähige Zwischenprodukte, wie β-naphtalinsulfosaures Natron und einfache Azofarbstoffe, werden wohl auch auf einfachen Dampfplatten getrocknet, sogar im Kanalofen im Gegenstromprinzip entwässert, aber auch hier kommt man immer mehr auf die Vacuumtrocknerei, da sie Zeit und Raum sparend ist. So braucht z. B. die Badische Anilin- und Sodafabrik gegen 500 Vacuumtrockenschränke und verläßt die alten Trockensysteme so viel als möglich.

Damit ein Produkt rasch trocknet, muß es während des Trocknens mindestens einmal zerkleinert werden. Da bei diesem «Aufstechen» der Preßkuchen viel Staub entsteht, haben viele Trockenlokale *Staubabsaugung*.

Die Dämpfe der Trockenschränke werden neuerdings im Naßkondensator mit Barometerkondensation niedergeschlagen, wodurch die Pumpen viel weniger unter sauren oder alkalischen Dämpfen zu leiden haben.

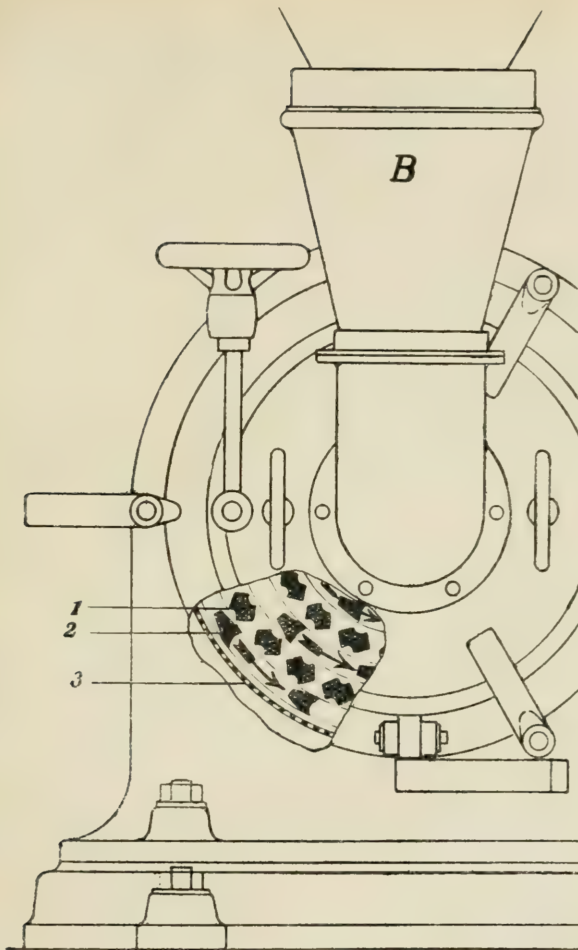


Abbildung 39
Skizze des «Perplex»-Desintegrators.

B Zuführung, 1 feststehende Schlagbolzen, 2 rotierende Schlagbolzen (1200—2000 Touren per Minute), 3 Sieb.

Auf Handelsware stellen (Typ, Standard). Wenn eine gewisse Anzahl von Fabrikationsansätzen (sogenannte Partien) trocken sind, so werden sie gemahlen und auf eine bestimmte Stärke, Typstärke, gestellt. Das Mahlen und

Mischen erfolgt meistens in einem eigenen Mischbetriebe, der unter der Leitung der Fabrikfärberei steht. (Diese Färberei hat nichts mit der kaufmännisch-wissenschaftlichen *Propagandafärberei* zu tun, da sie ganz anderen Zwecken dient.)

Mahlen. Man schleudert die Farbstoffe heute in modernen Schleudermühlen, wie eine schematisch auf Tafel XVII gezeigt wird. Die Leistungsfähigkeit derartiger Maschinen übertrifft die der alten Kollergänge oder gar der Mahltrommeln mit Eisenkugeln um das 10—50fache, wobei gleichzeitig die Korngröße viel kleiner wird. Viele Reklamationen wegen ungenügender Löslichkeit eines Produktes sind der unrichtigen Mahlung zuzuschreiben, da die alten Apparate die Substanzen zusammenpressen und geradezu schiefrige Tabletten von großer Härte erzeugen, die sich nur schwer auflösen.

Wenn irgend möglich schleudert man zusammen mit dem Farbstoff die ungefähr nötige Menge an Verdünnungsmittel, damit sich die Mischdauer abkürze. Man mischt mit einer Schaufel den konzentrierten Farbstoff mit der Koupage (Glaubersalz, Kochsalz, Soda, Dextrin) und läßt das Gemisch durch die Mühle laufen. Die abgebildete Mühle besitzt automatische Siebung und Magnete zur Entfernung von Eisenteilen, welche immer in der Ware vorhanden sind. Der Farbstoff wird durch die Schlagbolzen von eigenartiger Form im Fluge zerschmettert und so lange wirbelartig herumgeworfen, bis er durch das Sieb hindurchgeht (Abbildung 39). Da gleichzeitig durch Zentrifugalwirkung viel Luft angesaugt wird, so muß diese aus dem Apparate wieder ausströmen können. Schlauchähnliche Filtersäcke (G) erlauben der Luft auszutreten, halten dagegen allen Staub zurück. Die Hauptmenge des Flugstaubes wird schon in dem Luftkessel (F) angehalten, wobei der Luftstrom tangential an die Kesselwand auftrifft. Wenn man sehr weiche Materialien desintegriert, wie β-Naphtol oder Naphtalin, läßt man das Sieb besser weg, da es sich leicht verstopft. Die zerkleinerten Produkte

gelangen durch kurze Förderschnecken direkt in die Mischtrommeln, wo sie mehrere Stunden innig gemischt werden. Die Tafel XVII (Abb. 44) zeigt eine derartige moderne Mischtrommel, die gestattet, mit einem umstellbaren Schneckengetriebe sowohl Füllung als auch Entleerung automatisch zu betreiben. Diese Mischapparate werden für Mengen bis zu 4000 kg erstellt und verdrängen mit der Zeit die alten, unökonomischen Mischtrommeln, besonders wenn es sich um Großprodukte handelt. Man verwendet auch einfachere Mischgefässe, welche oft mit Druckluft und Vacuum bedient werden, ähnlich wie die Getreidesilos. Einige Farbstoffe muß man außerhalb des Mahllokales zerkleinern, weil sie entweder feuersgefährlich (Pikraminsäurefarbstoffe) oder dann unangenehm zum Mahlen sind (Bengalblau oder Naphtolblau, s. S. 220). Wenn die Färberei Stärke und Nuance für richtig befunden hat, geht der Farbstoff ins *Packmagazin,* von wo aus er dem Kaufmann untersteht. Direktion, Kalkulationsbureau und Betriebschemiker werden benachrichtigt und besondere Vorkommnisse, wie gute oder schlechte Ausbeute und Nuance, zur Sprache gebracht. Mit der Abgabe eines Produktes, seien es Farbstoffe oder Zwischenprodukte, endet die Tätigkeit des Betriebschemikers.

---

15. Beispiel der Berechnung eines einfachen Farbstoffes*

Orange II = Säureorange A

(**Sulfanilsäure-β-Naphtol,** s. Seite 145).

Die Berechnung eines Produktes der Farbenindustrie erfolgt immer durch das Kalkulationsbureau. Dieses erhält von den verschiedenen Betrieben täglich, wöchentlich oder auch monatlich die nötigen Unterlagen, nach denen der Preis auf das Genaueste bestimmt werden kann. Der Posten eines Kalkulators ist ein Vertrauensposten; der Kalkulator ist neben der Direktion eine der wichtigsten Personen einer modernen Farbenfabrik.

Der Preis eines Produktes setzt sich aus den *Materialpreisen* und den *Arbeitslöhnen* zusammen. Andere Beiträge gibt es nicht.

Jede Summe, die zu dem Preise des Produktes geschlagen wird, muß durch genaue Belege begründet sein.

Wir berechnen die einzelnen Komponenten.

1. β-*Naphtol* (für Verhältnisse eines Großstaates mit eigenen Kohlen):

	Fr.
260 kg Naphtalin à Fr. 11. — pro 100 kg .	28. 60
280 kg Schwefelsäure à Fr. 2. 70 pro 100 kg .	7. 56
60 kg Soda à Fr. 9. — pro 100 kg . .	5. 40
60 kg Kohlen à Fr. 2. — pro 100 kg . .	1. 20
350 kg Salz à Fr. 1. 40 pro 100 kg . . .	4. 90
Ausbeute an β-naphtalinsulfosaurem Salz 165% = 429 kg = ...	47. 66

100 kg kosten Fr. 11. 10.

---

* Die in dieser Berechnung angenommenen Preise und Spesen stellen die ungefähren Zahlen von 1913/14 dar. Das Beispiel soll dem

Dieser Preis ist der *Rohpreis,* oder *Preis 1.* Er enthält nur die Materialpreise der gekauften, oder von ganz anderen Betrieben übernommenen Fabrikaten (Schwefelsäure aus der Säurefabrik etc.).

Zu diesem Rohpreise kommen nun eine ganze Anzahl sog. Spesen. Diese sind sehr verschiedener Art. Sie setzen sich zusammen aus Arbeitslöhnen, Reparaturen und Verschleiß der Apparate, Preßtücher zum Pressen des filtrierten Niederschlages, Trocknen des Sulfosalzes, Transport desselben, Mahlen, Kraft, Dampf- und Wasserverbrauch. Alle diese Zahlen müssen auf das Genaueste bestimmt werden, soll ein richtiges Bild des Ganzen erhalten werden. Es ist ohne weiteres einleuchtend, daß diese große Arbeit in einer Fabrik nur durch eine geschulte Kraft geleistet werden kann.

Die Berechnung der Arbeitslöhne erfolgt auf Grund der Arbeitstagebücher der Vorarbeiter. Diese werden von dem *Fabrikmeister* geführt und richtig geordnet.

Der Betriebschemiker soll so wenig als nur möglich mit derartigen Verwaltungssachen beschäftigt werden, da ihn diese Tätigkeit von seiner eigentlichen Bestimmung, der Chemie, abhält. Er kontrolliert aber das Arbeitsjournal und das Chemikalienjournal regelmäßig, jedenfalls wöchentlich, und die bereinigten Zahlen gehen erst, nachdem er sie mit seinem *Visum* versehen hat, auf das Kalkulationsbureau.

Ebenso werden die anderen Teilkosten durch Kontrolle des *Magazines,* der *Reparaturwerkstätte* und die Angaben des *Betriebsingenieurs* erhalten. Man verfährt immer so, daß man von Zeit zu Zeit Stichproben vornimmt, indem man den Dampf- und Wasserverbrauch durch genaue Messung für ein gegebenes Produkt bestimmt.

Man kann diese Spesen auf sehr verschiedene Arten auf die einzelnen Produkte verteilen. Der Einfachheit halber wollen wir die Verteilung auf 100 kg trockene Ware vornehmen.

Wir nehmen an, daß man bestimmt habe, daß die verschiedenen Unkosten sich auf das trockene β-naphtalinsulfosaure Salz wie folgt berechnen:

Anfänger lediglich vor Augen führen, wie sich der Einstandspreis eines verhältnismäßig sehr einfachen Azofarbstoffes aus vielen Einzeldaten zusammensetzt. Die Schweiz mußte aber auch 1913 mit wesentlich höheren Preisen rechnen!

	Fr.
Arbeitslöhne, 2 Stunden à Fr. —. 80 pro 100 kg (Versicherung und Wohlfahrtseinrichtungen inbegriffen!)	1. 60
Kraft, 4 KW.St. à 4 Cts. pro KW.St. (Pressen, Rühren, inklusive Druckluft)	—. 16
Trocknen und Mahlen 20 Cts. pro 100 kg (Kanal)	—. 20*
Summa, 100 kg β-naphtalinsulfosaures Salz ergeben an Spesen	1. 96
100 kg Rohpreis	11. 10
	13. 06

Schmelze des Natronsalzes.

Wir nehmen an, wir schmelzen nur 100 kg, bemerken aber, daß man immer viel größere Mengen verschmilzt, z. B. 400–2000 kg. Unsere Annahme erleichtert aber die Berechnung.

	Fr.
100 kg «Naphtalinsalz»	13. 06
45 kg NaOH à Fr. 17. — pro 100 kg . .	7. 65
15 kg Kohlen à Fr. 2. — pro 100 kg . .	—. 30
20 kg Schwefelsäure à Fr. 2. 70 . . .	—. 54
Arbeit für Schmelzen, Lösen, Destillieren .	5. —
Heizmaterial für Schmelze und Destillation, Kühlwasser und Druckluft	2. —
Amortisation (pro 100 kg Fr. 5. — ; Ausbeute 45)	2. 25
Summa	30. 80
Ab für gewonnenes Sulfit; Glaubersalz . .	2. —
45 kg Ausbeute an Reinnaphtol; diese kosten also	28. 80

1 kg Reinnaphtol kostet also: *64 Cts.*

Dazu kommen nun noch die allgemeinen Unkosten, welche man mit 5 % einsetzen darf, wodurch der Einstandspreis des Naphtols sich stellt auf rund:

67 Cts. pro kg.

---

* Man trocknet im Kanal mit der Abhitze der Schmelzkessel

In der Schweiz ist es nun vollkommen ausgeschlossen, einen so niedrigen Preis zu erzielen. Unsere Kohlen und andern Ausgangsmaterialien sind so viel teurer, daß wir mit mindestens dem doppelten Preis rechnen müssen.

In der Tat kostete das β-Naphtol vor dem Kriege in die Schweiz im Faß geliefert inklusive Verpackung, Fracht und Zoll um *95 Cts.* herum. Es ergibt sich daraus, daß am Kilo höchstens 10 Cts. verdient wurde. Wir setzen daher unser Naphtol mit 95 Cts. ein, müssen aber bemerken, daß die großen deutschen Farbwerke einen niedrigeren Einstandspreis hatten, da sie entweder sehr große vorteilhafte Abschlüsse machten, oder dann das Naphtol selber fabrizierten. Immerhin ist diese Fabrikation so wenig rentabel, daß die meisten Fabriken bei den wenigen, ganz großen Naphtolfabriken kaufen und sich mit rentableren Betrieben abgeben.

Sulfanilsäure.

a) Nitrobenzol:

	Fr.
100 kg Benzol à 32 Cts.	32. —
110 kg HNO_3 75%ig à 40 Cts.	44. —
170 kg H_2SO_4 Fr. 2. 70	4. 60
	80. 60
Ausbeute: 154 kg.	
Reparaturen und Verschleiß 50 Cts. pro 100 kg	—. 77
Arbeit 35 Cts. pro 100 kg	—. 54
Summa für 154 kg Nitrobenzol	81. 91
abzüglich Fr. 3. — für wiedererhaltene Abfallsäure	78. 91

1 kg Nitrobenzol kostet rund 55 Cts.

Tatsächlich kommt es die ganz großen Fabriken noch billiger, unter 50 Cts.

b) Reduktion des Nitrobenzoles:

Wir nehmen an, daß wir gerade die erhaltenen 154 kg Nitrobenzol reduzieren, wissen aber, daß man bis 2000 kg reduziert.

	Fr.
Nitrobenzol: 154 kg rund	85. —
Eisen 40 kg à 3 Cts.	1. 20
Salzsäure 4 kg à 4 Cts.	—. 16
Kalk 4 kg à Fr. 1. 25 pro 100 kg	—. 05
Dampf, Reparaturen, Verschleiß, Destillation, Kraft etc. pro 154 kg Nitrobenzol . . .	5. —
Summa	91. 41

Ausbeute 110 kg. — Preis pro kg 83,1 Cts.

Wenn man bedenkt, daß das Anilin bis auf 85 Cts. pro kg im Handel herunterging, so ermessen wir daraus, daß man fast gar nichts daran verdiente, und daß die Behauptungen, man bestehle den Kunden, indem man ihm viel zu hohe Preise verlange, nicht stichhaltig sind. Immerhin ist es sicher, daß die großen Anilinfabriken, wie ter-Meer und andere, wesentlich niedrigere Einstandspreise hatten.

	Fr.
110 kg Schwefelsäure à Fr. 2. 70	2. 97
93 kg Anilin à Fr. 1. — (Kaufpreis für schweizerische Verhältnisse)	93. —
	95. 97
Arbeit, 5 Stunden à 80 Cts.	4. —
Dampf (Backofen!), Kohlen	2. 50
Verschleiß pro 100 kg Rohware 10 Cts. . .	—. 17
Summa	102. 64

Ausbeute ca. 163 kg Sulfanilsäure 100 %.

Preis pro kg rund *70 Cts.*

Wir haben nun die Preise der beiden Zwischenprodukte roh ermittelt. Diese richten sich natürlich ganz nach den Verhältnissen und sollen nur zeigen, wie schwer es hält, wirklich genaue Zahlen zu eruieren.

Wir nehmen an, die Sulfanilsäure koste uns *70 Cts.* und das β-Naphtol 95 Cts., was ungefähr Schweizerverhältnissen entspricht.

Darstellung des Farbstoffes aus Sulfanilsäure und β-Naphtol.

Wir gehen von einem Kilogramm-Molekül aus und multiplizieren zu diesem Behufe den Ansatz des Säureorange, wie ich ihn auf S. 145 angegeben habe mit 10000.

	Fr.
173 kg Sulfanilsäure à 70 Cts. pro kg . .	121. 10
60 kg Soda à 7 Cts. (in der Schweiz 10 Cts.)	4. 20
144 kg β-Naphtol à 95 Cts. pro kg . . .	136. 80
144 kg Natronlauge à 30° Bé à Fr. 6. — p. 100 kg	8. 64
110 kg Schwefelsäure à Fr. 2. 70 (Schweiz 4. —)	2. 97
70 kg Natriumnitrit à Fr. 51. — pro 100 kg .	35. 70
250 kg Soda à 7 Cts. pro kg	17. 50
800 kg Eis à 80 Cts. pro 100 kg . . .	6. 40
200 kg Salz à Fr. 1. 40 (Schweiz ca. 3. 50!) .	2. 80
Summa	336. 11

Ausbeute ca. 400 kg konzentrierte Ware,
die mit Salz und Soda verunreinigt ist.

	Fr.
Arbeit 12 Stunden à 80 Cts.	9. 60
Unkosten auf die trockene, konzentrierte Ware pro 100 kg:	
Trocknen von 400 kg à Fr. 8. — pro 100 kg	32. —
Mischen und Mahlen à Fr. 4. — pro 100 kg	16. —
Luft, Dampf, Wasser, Kraft Fr. 4. — p. 100 kg	16. —
Summa	73. 60

Die Färbereispesen werden entweder dem Betriebe belastet, oder zu den allgemeinen Spesen geschlagen. Ich bin der Ansicht, daß man nur die eigentlichen Spesen der Mischfärberei hinzurechnen muß, dagegen die Kosten der Reklamefärberei zu den Propagandaspesen zu zählen hat. Diese letzteren sind viel größer als die eigentlichen Fabrikationsfärbespesen. Beide dürfen logischerweise nicht verquickt werden. Wir rechnen daher hier nur die *Fabrikationsspesen,* die wir mit Fr. 1. 80 pro 100 kg gestellte Ware berechnen, also Fr. 7. 20.

	Fr.
Färbereispesen	7. 20
Sonstige Spesen	73. 60
Summa der Unkosten, ohne allgemeine Betriebsspesen .	80. 80
Gesamteinstand des Säureorange A, ohne allgemeine Betriebsunkosten 400 kg	336. 11
Summa	416. 91

Zu diesem Preise kommt noch eine gewisse Summe, die sich aus den sogenannten allgemeinen Betriebsspesen ergibt. Diese setzen sich aus folgenden Größen zusammen: Eisenbahn, Hofarbeiter, Magazin, Besorgung des Fabrikareals (Portier, Nachtwächter etc.). Ferner wird dazu fast immer das Analytische- und Betriebslaboratorium gerechnet, ohne die Saläre der wissenschaftlichen Chemiker. Diese Summe kann, je nach der Größe des Umsatzes, großen Schwankungen unterworfen sein. Es kann aber angenommen werden, daß diese allgemeinen Betriebsspesen sich zwischen 5—7 % des Wertes der erstellten Farben stellen. Gewisse, sehr stark bestrittene Produkte, werden mit weniger Spesen belastet, aber diese Berechnung hängt dann immer von besonderen Entschließungen der oberen Direktion ab und fällt strenge genommen in die Kompetenz des Kaufmannes.

Es kommen also bei der Annahme, daß unser Betrieb mit 6 % allgemeinen Unkosten zu rechnen hat, auf die oben gegebene Summe noch *6 % von Fr. 416.91 = Fr. 25.02,* so daß der wirkliche Einstandspreis II sich auf Fr. 441. 93 pro *400 kg reine Ware,* oder auf rund **Fr. 1. 10** *pro kg* stellt. Diese wird dann, wie auf Seite 278 erwähnt, mit Salz auf die gewünschte Stärke gestellt.

IV.
Analytischer Teil



Abbildung 45

Spindelpresse mit schmiedeeisernem Bügel
von Preiswerk & Esser in Basel.

Die Preßplatte ist mit Kupferblech überzogen, die Produkte werden zwischen Brettchen aus Hartholz gelegt.

16. Analytisches

Die genaue analytische Bestimmung der Ausgangsmaterialien ist in der Farbenindustrie unerläßlich. Die Methoden, welche angewandt werden, sind teils physikalische, teils chemische. Man bestimmt bei vielen Produkten lediglich die physikalischen Daten, wie Schmelzpunkt, Erstarrungspunkt und Siedepunkt. So werden Anilin, Toluidine, Nitroprodukte u. a. m. nur nach diesen Daten charakterisiert. In gewissen Fällen bestimmt man dazu noch das spezifische Gewicht (Dichte) und sogar den Brechungsindex für monochromatisches Licht. Das große Werk Lunges (Untersuchungsmethoden) gibt darüber alles Wissenswerte. Die Daten werden oft durch Vertrag genau festgelegt und dienen bei Differenzen als Richtschnur. Die Zwischenprodukte kommen heute in so reinem Zustande auf den Markt, daß kein berechtigter Wunsch unerfüllt bleibt.

Materialien, welche eingekauft werden, sollen immer im analytischen Laboratorium unverzüglich an Hand von Stichproben untersucht werden. Die Probenahme ist oft im Kaufvertrage genau angegeben. Auch die Art des Erhitzens bei Schmelzpunkts- und Erstarrungspunktsbestimmungen erfolgt meistens nach vereinbarten Methoden. Im Betriebe bestimmt man sehr oft in einer technischen Lösung den Reingehalt und ersieht erst am Ende der Fabrikation, wie viel erhalten wurde. Dagegen gehen die großen Farbwerke immer mehr dazu über, ihre Fabrikationslösungen sofort im Gefäß zu wägen, wozu man Wagen bis zu 40 000 kg Tara verwendet mit einer Empfindlichkeit von 100 g.

Man gibt in der Farbentechnik als Charakteristikum bei jedem Produkte das *Molekulargewicht* an, und zwar berech-

net sich dieses einfach aus der chemischen Formel. Da nun viele Substanzen in verschiedener Form verwendet werden, z. B. Benzidin als Sulfat und als Base, die Clevesäuren als freie Säuren und als Natronsalze etc., so ist man übereingekommen, für eine gegebene Substanz immer das gleiche Molekulargewicht anzunehmen, wobei natürlich ein Salz einen niedrigeren Reinheitsgehalt als die freie Säure besitzt. Beim Einkauf ist daher neben dem Preis pro Kilogramm reine Ware immer darauf zu sehen, wie groß das Molekulargewicht des offerierten Stoffes ist. Kostet beispielsweise 1 kg Benzidin (Mol. Gew. 184) 3 Fr. pro kg und 1 kg Benzidinsulfat (Mol. Gew. 282) 2 Fr. pro kg, dann kostet im Benzidinsulfat das Kilo reine Base $2 \times 282 : 184 = 3{,}02$ Fr. oder der Preis ist sozusagen identisch. Oft drückt man dieses durch Angabe des Reinheitsgehaltes in $^0/_0$ aus. Im vorliegenden Beispiel wäre das Sulfat 65,2 $^0/_0$ig (Mol. Gew. 184), d. h. um 184 kg Benzidinbase (Mol. Gew. 184) anzuwenden, muß man 282 kg Sulfat verwenden.

Darstellung der Urtitersubstanz.

Die Bestimmung des Natriumnitrits erfolgt im Handel nach der bekannten Oxydationsmethode mit Kaliumpermanganat, welche aber für den Betriebschemiker immer etwas zu hohe Werte ergibt. Es werden durch das Permanganat neben der salpetrigen Säure alle andern oxydabeln Substanzen bestimmt, wodurch unter Umständen kleine Fehler entstehen. Trotzdem gilt diese Bestimmungsmethode z. B. für die Nitritwerke in Nottodden und andere Fabriken. Für den Farbenchemiker gibt es nur eine Methode, nämlich die Sulfanilsäuremethode, welche bei einiger Übung ebenso genau und sicherer ist.

Darstellung der reinen Sulfanilsäure.

Man löst 250 g technische Sulfanilsäure in so viel Soda, daß eine stark alkalische Lösung entsteht, und kocht so lange, bis alles Anilin verschwunden ist. Das Volumen betrage

ca. 1 Liter. Nun filtriert man ab und säuert mit konzentrierter Salzsäure stark an. Nach 12 Stunden filtriert man ab, deckt mit wenig Wasser und löst die Kristalle in 400 cm^3 Wasser und so viel Soda (ca. 60 g), daß eine neutrale Lösung entsteht. Die heiße Lösung läßt man unter stetem Rühren auf 0^0 erkalten und filtriert das sulfanilsaure Natron ab. Wenn man eine kleine Zentrifuge zur Verfügung hat, schleudert man die Mutterlauge ab. Die Kristalle löst man in 500 cm^3 destilliertem Wasser, filtriert und säuert mit reiner konzentrierter Salzsäure an. Durch Rühren bewirkt man, daß nur kleine Kristalle entstehen, filtriert tags darauf ab und deckt den Niederschlag sorgfältig mit destilliertem Wasser, bis das Kochsalz herausgewaschen ist. Die so gereinigten Kristalle werden noch einmal aus kochendem destilliertem Wasser umkristallisiert und darauf im Luftofen bei 120^0 zur Gewichtskonstanz getrocknet. Man verwahrt die Substanz in einer wohlverschlossenen Glasflasche mit eingeschliffenem Stöpsel. Die so gewonnene Sulfanilsäure ist fast weiß und enthält unter 0,01 % an Verunreinigungen. Man löst davon genau 173 g in 100 cm^3 reinem Ammoniak (20 % NH_3) und stellt auf $17{,}5^0$ und einen Liter. Eine solche Lösung hält sich im Dunkeln viele Monate unverändert, soll aber in Intervallen von 3 Monaten nachkontrolliert werden.

Diese Urtiterlösung dient nun zur Bereitung der N-$NaNO_2$-Lösung.

Darstellung der Normal-Nitritlösung (N-$NaNO_2$).

Man löst 75 g technisches Natriumnitrit in wenig Wasser, filtriert und stellt auf genau 1 Liter und $17{,}5^0$. Mit dieser Lösung titriert man 50 cm^3 der Normal-Sulfanilsäurelösung wie folgt:

Man mißt die Lösung mit einer Pipette in ein Becherglas von 1/2 Liter, verdünnt mit 200 cm^3 Eiswasser und säuert mit 25 cm^3 roher konzentrierter Salzsäure an. Man läßt aus einer Burette die Nitritlösung unter das Niveau der Flüssig-

keit einlaufen und, wenn 45 cm³ zugegeben sind, tropft man den Rest hinzu, bis ein kleiner Tropfen auf Jodkaliumstärkepapier *beim Tupfen* (nicht Streichen!) eine ganz schwache, aber bleibende Bläuung erzeugt. Die Diazotierung dauert ca. 10 Minuten. Aus dem Verbrauch der Nitritlösung läßt sich leicht berechnen, wie viel Wasser zugegeben werden muß, damit die Lösung genau normal wird. Man stellt genau ein und verzichtet immer auf einen Faktor, der zu viel Arbeit verursacht. Die kleine Mehrarbeit des genauen Einstellens lohnt sich im Verlauf der Zeit.

Wenn man sich derart die Sulfanilsäure und die Nitritlösung bereitet hat, so stellt man noch eine *N-Anilinlösung* dar. Man destilliert 200 cm³ reines Anilin aus einem kleinen Destillationskolben, wie Fig. 43* zeigt, in der Weise, daß die Destillation in 3/4 Stunden beendet ist. Das Anilin, das innerhalb 1/2 ⁰ und zwischen 184 und 185 ⁰ übergeht, dient zur Darstellung der Lösung. Nebenbei sei gesagt, daß Anilin in den Handel kommt, das sozusagen chemisch rein ist. Das spezifische Gewicht soll bei 17,5 ⁰ 1,0260—1,0265 betragen.

Man löst genau 93 g reines Anilin in 150 cm³ reiner 30 %iger Salzsäure und stellt bei 17,5 ⁰ auf einen Liter.

Wenn die Natriumnitritlösung und die Sulfanilsäurelösung richtig bereitet wurden, verbrauchen 100 cm³ Sulfanilsäurelösung und 100 cm³ N-Anilinlösung genau 100 cm³ Nitrit.

Darstellung der N/10-Phenyldiazoniumlösung.

Man mißt 50 cm³ Anilinlösung ab, versetzt mit 50 cm³ konzentrierter Salzsäure und kühlt die Mischung durch Einstellen des Meßkolbens in Eiswasser. Dann gibt man unter Schwenken 50 cm³ N-Nitritlösung hinzu und läßt im Eiswasser

* Mit diesem einfachen Apparat destilliert man allgemein hochsiedende Flüssigkeiten, also ohne Liebigschen Kühler, höchstens berieselt man den Rezipienten mit Wasser.

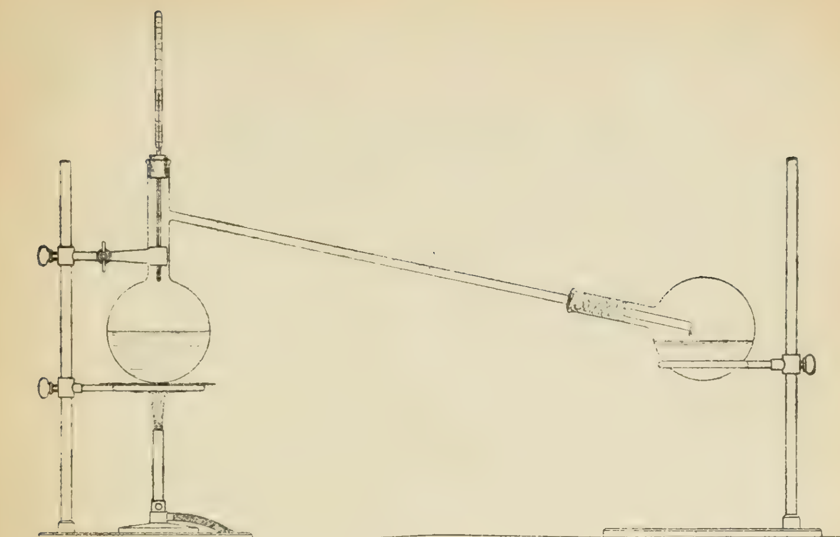


Abbildung 43
Wie man hochsiedende Flüssigkeiten destilliert.

20 Minuten stehen. Nach dieser Zeit ist die Reaktion auf salpetrige Säure bis auf einen Hauch verschwunden, man füllt mit Eiswasser zur Marke 500 cm^3, und die Lösung ist zur Analyse bereit. Unter 20 Minuten darf man bei der Darstellung unter keinen Umständen gehen, da die Diazotierung unter diesen Verhältnissen so lange dauert. Eine solche Lösung ist im Dunkeln bei 0^0 ca. 4 Stunden unverändert haltbar und muß immer frisch zur Verwendung kommen.

Bestimmungen von Aminen.

a) Direkte Bestimmung.

Man titriert die Amine mit Salzsäure und Natriumnitrit in sehr verdünnter Lösung und kuppelt die erhaltenen Diazoniumsalze mit einer genau bestimmten Menge eines Phenols, meistens Schäffersalz. Dadurch wird die Diazotierung kontrolliert. Andere Substanzen, wie H-Säure, Amido-R-Salz etc.

diazotiert man und kuppelt eine andere Probe mit Anilin oder einer andern Komponente. Unter Umständen gelingt es, zwei Substanzen nebeneinander zu bestimmen, wenn die eine viel rascher reagiert als die andere. So kann man bei einiger Übung G-Salz und R-Salz ziemlich genau nebeneinander bestimmen, da das R-Salz sehr rasch kuppelt und einen roten Farbstoff mit Anilin gibt, während G-Salz später kuppelt und einen gelben Farbstoff bildet. Neben derartigen Methoden gibt es eine ganze Reihe von Spezialmethoden, die erlauben, in Gemischen die einzelnen Bestandteile zu bestimmen. Ich habe bei der Besprechung des Gemisches von G- und R-Salz derartige Methoden erwähnt (s. S. 300).

Neben dem Phenyldiazoniumchlorid verwendet man nur noch wenige Diazokomponenten zur Bestimmung der Kuppelungszahl. So verwenden viele Werke statt Anilin das m-Xylidin, aber ich finde darin gar keinen Vorteil, weil diese Lösung weniger beständig als Anilinlösung ist. Dagegen braucht man in gewissen Fällen das p-Amidoazetanilid, da es etwas energischer kuppelt und recht beständig ist (siehe Chromothropsäure). O- und p-Nitraniline verwendet man selten.

Auf 1 g Nitrit verwende man 5 g Soda oder, wenn man essigsauer kuppelt, mindestens 15 g essigsaures Natron, bei Nitranilinen die doppelte Menge. Enthält die Substanz Sulfogruppen, so nimmt man noch mehr Soda oder Azetat. Die Kuppelungstemperatur betrage höchstens 5^0 und die Lösung sei sehr verdünnt (ca. 1 %ig).

Den Überschuß an Diazoniumsalz bestimmt man durch Tupfen auf Filterpapier, wobei leichtlösliche Farbstoffe zuerst ausgesalzen werden. Als Reagens braucht man für leicht kuppelnde Amine oder Phenole, wie Resorzin, R-Salz oder H-Säurelösung. Gewisse Fabriken verwenden eine frische Blausäurelösung, welche eine gelbe Färbung ergibt. Den Überschuß an zu bestimmendem Phenol oder Amin bestimmt man einfach durch Betupfen mit der Diazoniumlösung auf

Filterpapier. Der Verlust daran ist so klein, daß man ihn vernachlässigt.

b) Indirekte Bestimmung.

Viele Amine lassen sich nicht direkt durch Diazotierung analytisch bestimmen. Entweder bilden sie Diazoamidoverbindungen oder sie bilden Diazoniumsalze, welche Jodkaliumstärkepapier wie freie salpetrige Säure schwärzen. Derartige Amine, wie z. B. Nitraniline, Dichloraniline etc., bestimmt man deshalb indirekt. Man löst z. B. $^1/_{100}$ Mol. des betreffenden Amines in konzentrierter oder etwas verdünnterer Salzsäure, gießt in Wasser und Eis und diazotiert mit einem ziemlichen Überschuß an Natriumnitrit. Die klare Diazoniumlösung stellt man im kalibrierten Kolben auf ein genau bekanntes Volumen und gibt aus einer Burette oder einem Meßzylinder von der Diazoniumlösung so lange zu einer stark sodaalkalischen β-Naphtollösung von genau bekanntem Gehalt, bis eine Probe des Farbstoffes im Auslauf auf Filterpapier mit Diazoniumlösung kein Naphtol mehr anzeigt. Gewöhnlich wählt man die Mengenverhältnisse so, daß die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter in 100 dividiert die Prozentigkeit des zu untersuchenden Amines angeben.

Zum Beispiel: 3,45 p-Nitranilin ($= \frac{2,5}{100}$ Mol.) werden gelöst in 10 cm³ Salzsäure von 30 % HCl und 10 cm³ Wasser. Die klare Lösung gießt man auf 50 g Eis und 50 g Wasser und versetzt mit einer Lösung von 2 g 100 %igem Natriumnitrit als 20 %ige Lösung. Durch den Überschuß an salpetriger Säure (ca. 0,2 g $NaNO_2$) entsteht eine klare Lösung, die man im Meßkolben auf 250 cm³ stellt.

100 cm³ dieser Lösung werden im Meßzylinder abgemessen und portionenweise unter gutem Rühren zu einer Lösung von 1,44 g 100 %igem β-Naphtol gelöst in 2 cm³ Natronlauge von 30 % NaOH und 20 g Soda in 300 g Eiswasser zugegeben. Durch Tüpfelproben bestimmt man den

Punkt, wo im Auslauf auf Filterpapier mit Diazoniumlösung die Reaktion auf β-Naphtol verschwunden ist. Die Anzahl der verbrauchten cm^3 Nitranilinlösung werden in 100 dividiert (100 : cm^3) und ergeben den Prozentgehalt. Ist das Nitranilin 100 %ig, dann braucht man gerade 100 cm^3. Meistens braucht man 101—102 cm^3.

Bestimmung von Naphtolen.

β-*Naphtol.*

Man löst $^1/_{100}$ Mol. = 1,42 g Naphtol in 2 cm^3 Natronlauge von 30 % NaOH, verdünnt auf 100 cm^3 und gibt 25 cm^3 10 %ige Sodalösung zu. Dann gibt man aus dem Meßzylinder oder aus der eisgekühlten Burette so lange eiskalte $^N/_{10}$-Phenyldiazoniumlösungen, bis ein Tropfen auf Filterpapier mit der Diazolösung im Auslauf keinen orangeroten Farbstoff bildet. Oft geben Verunreinigungen nach einigen Sekunden auch einen farbigen Berührungsstreifen, der aber immer trübe ist und bei einiger Übung leicht vom reinen Naphtolfarbstoff zu unterscheiden ist. Die Anzahl der verbrauchten cm^3 gibt direkt den Prozentgehalt des β-Naphtols. Eine gute Ware ist mindestens 99,5 %ig.

α-*Naphtol.*

Das α-Naphtol kuppelt viel leichter als das β-Naphtol und würde in alkalischer Lösung viel zu hohe Werte ergeben. Man kuppelt daher in essigsaurer Lösung in folgender Weise.

Man löst das α-Naphtol wie das β-Naphtol, verdünnt wie dort angegeben und fällt mit verdünnter Essigsäure in Gegenwart von 25 cm^3 25 %iger Natriumazetatlösung. Darauf kuppelt man wie beim β-Naphtol angegeben, und wenn die Reaktion auf α-Naphtol verschwunden ist, löst man durch Zusatz von Natronlauge, fällt wieder mit Essigsäure, gibt « Anilinlösung » zu, und so fort, bis die Reaktion auf α-Naphtol verschwunden ist. Oft muß man gegen 30 % der Diazolösung

in dieser Weise nachträglich zugeben, da so viel Naphtol durch den Farbstoff niedergerissen wird.

Auf diese Weise bestimmt man nur das α-Naphtol, da das β-Naphtol essigsauer nicht kuppelt. Will man nachträglich noch den Gehalt an β-Naphtol ermitteln, so gibt man so lange Nitranilindiazoniumlösung zu, bis das β-Naphtol weggekuppelt ist. Es ist also leicht, in unreinem α-Naphtol beide Naphtole nebeneinander zu bestimmen.

Dioxynaphtaline (Mol. 160).

Diese bestimmt man genau gleich wie das α-Naphtol. Sie kuppeln sehr rasch, und die «Nachkuppelung» ist meistens stark und sehr unrein, wodurch der Endpunkt leicht zu ermitteln ist.

Amidosulfosäuren.

Man löst 1/100 Molekül der Säure in der nötigen Menge Sodalösung, verdünnt auf ca. 250 cm^3, gibt 25 cm^3 konzentrierte Salzsäure zu und titriert mit N-Nitritlösung. Die Anzahl der $cm^3 \times 10$ ergeben den Prozentgehalt. Man *tupft* auf das Nitritpapier, da man beim Streichen keine genauen Resultate erhält.

Es ist zu beachten, daß viele sehr energische Diazoniumsalze das Jodkaliumstärkepapier rasch bläuen, auch muß man die Empfindlichkeit des Papieres genau kennen. Sulfanilsäure, Metanilsäure, Naphtylaminsulfosäuren diazotiert man bei 15 ^{0}. Die Clevesäuren kann man nicht so einfach bestimmen, da sie sofort mit sich selbst kuppeln. Es ist hier am besten, die Hauptmenge des Nitrites zu der neutralen Lösung hinzuzugeben und unter gutem Rühren anzusäuern. Man kann allerdings auch bei 0 ^{0} direkt diazotieren und so lange Nitrit zugeben, bis die anfänglich violette Farbe einer rein braunen Platz macht. Ich ziehe aber die indirekte Methode, weil sie rascher ist, vor.

Bestimmung von Amidonaphtolsulfosäuren

Man macht immer zwei Bestimmungen verschiedener Art. Erstens bestimmt man die Menge Nitrit, welche verbraucht wird, und nennt diese Zahl die Nitritzahl. Dann bestimmt man die Menge Diazoniumlösung, die verbraucht wird, und nennt diese Zahl die Kuppelungszahl. Wenn beide Zahlen übereinstimmen, so wissen wir, daß die Amidonaphtolsulfosäure richtig geschmolzen wurde. Ist dagegen die Nitritzahl zu hoch, so schließen wir daraus, daß man zu kurz verschmolzen hat; ist sie kleiner als die Kuppelungszahl, so wurde zu hoch verschmolzen. Eine richtig fabrizierte Amidonaphtolsulfosäure soll Nitrit- und Kuppelungszahlen aufweisen, die innerhalb eines Prozentes übereinstimmen.

Es ist wohl kaum nötig, zu bemerken, daß man alle Bestimmungen, wie überall in der analytischen Chemie, doppelt ausführt.

Amidonaphtoldisulfosäure 1.8.3.6 (H-Säure).

a) Nitritzahl (auf das saure Natronsalz, Mol. 341, berechnet). Man löst 3,41 g H-Säure in 5 cm^3 10%iger Sodalösung, verdünnt auf 250 cm^3, fällt mit 25 cm^3 konzentrierter Salzsäure und diazotiert bei 5^0 mit N-Natriumnitrit. Die H-Säure soll eine schön eigelbe Diazoverbindung geben, die beim Aussalzen prächtig kristallisiert ausfällt. Die Anzahl der $cm^3 \times 10$ geben die Prozente an.

b) Kuppelungszahl. Man löst 3,41 g H-Säure in 50 cm^3 10%iger Sodalösung, verdünnt auf 300 cm^3 und fügt bei 0^0 so viel N/10-Diazoanilinlösung zu, bis ein minimaler Überschuß vorhanden ist. Zu diesem Zwecke bringt man auf ein Stück Filterpapier ein kleines Häufchen Salz und darauf einige Tropfen der roten Kuppelungslösung. Man wartet 5 Minuten und streicht dann mit der Anilinlösung in den farblosen Auslauf. Wenn noch H-Säure vorhanden ist, so entsteht sofort ein roter Rand. Ist Anilin im Überschuß, so gibt H-Säure-

lösung ebenfalls einen roten Rand. Die letzten Mengen H-Säure trennen sich oft nur langsam von dem Farbstoff, so daß man bei der letzten Prüfung eine Viertelstunde warten muß. Zum Schluß entsteht immer eine mehr oder weniger starke Nachkuppelung. Je reiner die H-Säure, desto schwächer diese nachträgliche Färbung. Die Nitritzahl einer guten H-Säure ist ca. 0,3 % höher als die Kuppelungszahl. Die Anzahl der verbrauchten cm^3 Anilinlösung ist gleich dem Prozentgehalt.

Alle Amidonaphtoldisulfosäuren, aber auch die Monosulfosäuren werden so bestimmt. Man bringe die Diazoniumlösung in einen Glaszylinder von 100 cm^3 und lese daran direkt die Prozente ab. Viele Werke haben eisgekühlte Büretten, die elegant, aber kompliziert sind. Zum Rühren verwende man einen Glasstab, dessen Ende zu einer großen Öse umgebogen ist. Die Kuppelung erfolgt in einer sauberen Porzellanschale.

Bestimmung von Naphtolsulfosäuren, Disulfosäuren, Dioxynaphtalin-mono- und Disulfosäuren.

Beispiel: Nevile-Winther-Säure = Naphtolsulfosäure 1.4, Mol. 224.

Man kuppelt, genau wie bei der H-Säure angegeben, mit $N/10$-Anilinlösung und salzt zum Schlusse den Farbstoff in der Schale aus, wodurch der Rest der Naphtolsulfosäure leicht zu bestimmen ist. Bei einer Menge von 2,24 g geben die cm^3 verbrauchte Anilinlösung direkt den Prozentgehalt an. Die Kuppelungstemperatur betrage 0^0.

Genau gleich bestimmt man Schäffersalz, R-Salz und andere Naphtolsulfosäuren. Dagegen muß man Sultone vorher mit etwas heißer Natronlauge aufspalten.

Dioxynaphtalinsulfo- und Disulfosäuren kuppeln so rasch, auch das zweite Mal, daß man sie in essigsaurer Lösung in Gegenwart von Natriumazetat mit Anilin oder

auch mit dem etwas energischeren p-Amidoazetanilid kuppelt. Bei vielen Säuren dauert die Kuppelung mehrere Stunden, z. B. bei der Dioxynaphtalindisulfosäure 1.8.3.6, der Chromothropsäure. Auch trennt sich der Farbstoff wegen seiner großen Löslichkeit nur langsam von der unveränderten Chromothropsäure, so daß große Vorsicht am Platze ist.

Die Bestimmung von verschiedenen Sulfosäuren nebeneinander kann in gewissen Fällen auch erfolgen, obgleich die erhaltenen Zahlen selten genau sind. So gelingt es z. B. Schäffersalz (Naphtolsulfosaures Natron 2.6) neben dem R-Salz (naphtoldisulfosaures Natron 2.3.6) ziemlich genau auf folgende Art zu bestimmen. Man bestimmt zuerst in einer Probe den Gesamtgehalt an kuppelbarer Substanz mit «Anilinlösung». Dann löst man eine andere Probe in möglichst wenig Wasser und versetzt mit dem 20-fachen Volumen an 96⁰/₀igem Alkohol. Das R-Salz fällt aus, und man kann in dem Rückstand den Gehalt an Schäffersalz bestimmen und in dem Extrakt die Disulfosäure. Es ist nötig, den Niederschlag nach dem Vermischen mit Alkohol ca. $^1/_2$ Stunde zu schütteln, da sonst zu viel Schäffersalz eingeschlossen wird.

Eine andere Methode besteht darin, daß man das Gemisch zuerst als Ganzes mit Anilinlösung bestimmt und darauf in einer zweiten Probe mit Formaldehyd das Schäffersalz eliminiert. Man löst z. B. 5 g des Gemisches in 100 cm^3 Wasser, gibt 5 cm^3 30 $^0/_0$ige reine Salzsäure und 2,5 cm^3 40 $^0/_0$igen Formaldehyd zu und erwärmt eine Stunde auf dem Wasserbade. Die Differenz gegen die erste Bestimmung gibt den Gehalt an Monosulfosäure an.

Als dritte Methode sei die Jodmethode erwähnt, welche auf folgender Tatsache beruht. Jod wirkt sowohl auf R-Salz, als auch auf Schäffersalz jodierend ein, und zwar am besten in Gegenwart von Natriumbikarbonat. Man titriert zuerst mit $^N/_{10}$-Jodlösung, indem man einen Überschuß an Jod verwendet und diesen zurücktitriert. Dann trennt man eine andere Probe mit Alkohol, wie oben angegeben, und bestimmt

wieder. Die Elberfelder Farbwerke behaupten, daß diese Methode die beste sei, da die Kuppelungsmethode zu hohe Resultate gebe, und nach dem mir vorliegenden Material ist diese Behauptung richtig.

Die gebräuchlichsten Reagenspapiere.

1. Rotes und blaues Lakmuspapier. Dieses zeigt alle schwachen und starken Säuren und Basen an. Säuren röten, Basen bläuen.

Darstellung. Man verwende nur besten Lakmus. Die Würfel, welche 50—90% Gips enthalten, werden zerkleinert und einmal mit Benzol und einmal mit Alkohol extrahiert. Dann löst man 4—5 g der Würfel in einem Liter Wasser und tränkt reines Filterpapier damit. Zum Trocknen hängt man sie über Bindfaden und zerschneidet die Bogen in dünne Streifen. Für rotes Lakmuspapier gibt man einige Tropfen Essigsäure zu der Lösung, für blaues Lakmuspapier gibt man einige Tropfen Ammoniak zu. Je weniger ausgesprochen die Färbung des Papieres, desto empfindlicher ist es.

2. Kongopapier. Das Reagens auf starke Säuren. Es wird durch Mineralsäuren rein blau, durch starke organische Säuren violett.

Darstellung. Man löst 0,5 g konzentriertes Kongorot in einem Liter Wasser und gibt 5 Tropfen Essigsäure zu. Dann tränkt man Filterpapier mit der warmen Lösung und läßt an einem sauberen Orte trocknen.

3. Thiazolpapier (Mimosapapier). Das Reagens auf freies Alkali. Es wird durch Alkalien rein rot gefärbt und ist Kurkuma bei weitem vorzuziehen. Man verfährt wie beim Kongopapier angegeben, nur fällt die Essigsäure weg. Ammoniak ist ohne Einfluß auf dieses Papier, außer in hochkonzentrierter Form.

4. *Phenolphtaleinpapier.* Es wird durch Alkalien rot. Gegen Ammoniak reagiert es, ebenso auf Sodalösung, nicht aber auf Bikarbonate. Es kann für genauere Unterscheidungen mit Vorteil benützt werden.

Darstellung. Man löst 1 g Phenolphtalein in einem Liter heißen Wassers und tränkt mit der heißen Lösung das Filterpapier.

5. *Jodkaliumstärkepapier* (Nitritpapier). Das Reagens auf salpetrige Säure und unterchlorige Säure (Salze). Es wird mit wenig Oxydationsmittel blau-violett, mit viel braun. Man soll darauf tupfen und nicht streichen!

Darstellung. 10 g reine Stärke werden mit wenig Wasser verrieben und unter gutem Rühren mit einem Liter siedenden Wassers übergossen. Nach dem Erkalten mischt man 2 g Jodkalium zu und tränkt saubere Bogen Filtrierpapier damit, die man an einem sauberen Orte trocknen läßt. Ein derartiges Papier zeigt in einer Salzsäure von 1% einen Tropfen Normalnitrit im Liter deutlich an; es ist also sehr empfindlich.

6. *Bleipapier.* Das Reagens auf Schwefelwasserstoff.

Darstellung. Man tränkt Filterpapier mit einer Lösung von 5 g Bleinitrat im Liter und trocknet in schwefelwasserstoffreier Luft. Statt dieses Papieres kann man auch feuchtes Filterpapier verwenden, das man mit Eisenvitriol oder Bleizuckerlösung getränkt hat.

Reagenslösungen zum Tupfen auf Filterpapier.

1. *H-Säurelösung,* 1%ig mit 5% Soda. Diese Lösung zeigt im Auslaufe auf Filterpapier leicht kuppelnde Diazoverbindungen an. An Stelle der H-Säure verwendet man auch R-Salz, β-Naphtol, Blausäure etc.

2. *Resorzinlösung,* 1%ig mit 5% Soda. Diese Lösung zeigt alle Diazoverbindungen an, auch solche, welche mit H-Säure nicht mehr reagieren (Amidonaphtolsulfosäure 1.2.4).

3. *Diazotiertes p-Nitranilin.* Dieses reagiert mit allen Phenolen und Aminen. Es muß im Dunkeln aufbewahrt werden und gibt nach 1—2 Tagen schon mit Soda allein eine gelbe Färbung, weshalb Vorsicht geboten ist. Statt p-Nitranilin kann man ebensogut o-Chloranilin verwenden.

4. *Schwefelalkalilösung,* zum Erkennen der Schwermetalle in Lösung (Eisen, Kupfer, Zinn etc.).

Wertbestimmung von Zinkstaub.

Man löst ein Gramm Zinkstaub mit 4,00 g Natriumbichromat auf einen Liter und fügt unter gutem Schütteln 20 cm^3 Schwefelsäure von 20 % hinzu.

Von dieser Lösung werden 250 cm^3 genommen und mit 900 cm^3 Wasser verdünnt. Dann gibt man 150 cm^3 20 %ige Schwefelsäure zu und 100 cm^3 10 %iges Kaliumjodid. Diese Lösung läßt man im *Dunkeln* $^1/_2$ Stunde stehen und titriert den Überschuß an Jod mit $^N/_{10}$-Thiosulfat zurück.

Zur Bestimmung der Stärke des Bichromates werden genau 0,800 g auf die gleiche Weise behandelt.

Berechnung: B = cm^3 Thiosulfat für 0,800 g Bichromat.
A = cm^3 für 4 g Bichromat + Zinkstaub.
$(B \times 1{,}25 - A) \times 1{,}308 = \%$ Zinkmetall.

Wertbestimmung von Bleisuperoxydpaste.

Man wiegt zwischen zwei Uhrgläsern ein gutes Durchschnittsmuster von 3—5 g Paste ab. Dann versetzt man mit genau 5 g Mohrschem Salz und spült in einem 200 cm^3 Kolben. Dann erwärmt man $^1/_2$ Stunde auf dem kochenden Wasserbade und fügt 25 cm^3 konzentrierte Schwefelsäure hinzu.

Man kocht einmal auf und titriert nach dem Erkalten den Überschuß des Mohrschen Salzes mit Kaliumpermanganat zurück.



Sachregister

Errata.

Seite 21 Zeile 13 statt «Abbildung 22» lies *21.*
« 25 « 15 statt «gerötet» lies *gebläut.*
« 42 « 16 statt «Naphtalin ...» lies *Naphtol ...*
« 82 « 30 statt «Chloranilin ... resp. Tolylamin ...» lies *Chlorphenylhydrazin* resp. *Tolylhydrazin.*
« 104 « 1 statt «Naphtalin ...» lies *Naphtylamin ...*
« 112 « 17 statt «Xylenblau A.V.» lies *V.S.*
« 223 « 10 statt «Kuprosulfat» lies *Kuprosalz.*

Namenregister